

Strategien zur Vermeidung von Kratzern in intrinsisch weichen Lackschichten



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Christopher Alt

aus Lich

Referent:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Korreferent:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung:

06. September 2016


Tag der mündlichen Prüfung:

07. November 2016

Darmstadt 2016

D 17





Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl Institut für technische und makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt und dem Fraunhofer LBF unter der Leitung von Herr Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von November 2012 bis November 2015 durchgeführt.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. M. Rehahn und Dr. R. Klein für das spannende Themenfeld und die Möglichkeit meine Arbeit in Kooperation mit dem Fraunhofer LBF und der Technischen Universität Darmstadt durchführen zu können.

Weiterhin möchte ich großen Dank für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung durch die AiF aussprechen. Im Speziellen möchte ich mich bei den Herren Dr. N. Pietschmann und Dr. H. Lehmann vom Institut für Lacke und Farben in Magdeburg und bei Herr Dr. R. Emmeler vom Institut für Holzverarbeitung Dresden für die angenehme Kooperation bedanken.

Besonderen Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen Sabrina, Daniel, Christian und Marcel, die seit der ersten Stunde meiner Arbeit in inspirierenden Diskussionen bei schwierigen Fragestellungen immer ein offenes Ohr und clevere Ideen bereithielten. Selbstverständlich möchte ich mich auch für die angenehme Arbeitsatmosphäre bei allen anderen Kollegen, die inzwischen zu guten Freunden wurden, bedanken.

Ein herzliches Dankeschön auch den fleißigen Mitarbeiter der Technischen Universität Darmstadt und des Fraunhofer LBF:

Hr. Dr. F. Malz für die Messungen der NMR-Kinetik und Betreuung der Ultramikrotomie;

Hr. M.Sc. C. Rüttiger und Fr. M. Trautmann für die GPC-Messungen;

Fr. Dr. S. Mehlhase für die DSC-Messungen.

Ebenfalls möchte ich allen Studenten für die tatkräftige und engagierte Mithilfe bei Teilen dieser Arbeit danken: Fr. M.Sc. L. Lingstedt, Fr. B.Sc. C. Cordt, Frau M.Sc. J. Busch, Hr. M.Sc. M. Hartmann, Hr. M.Sc. T. Welter und Hr. A. Freitag. Die Betreuung und Ausbildung hat mir große Freude bereitet.

Über alles danke ich meiner geliebten Frau Hannah für die bedingungslose Unterstützung und den Rückhalt während des Studiums und der Promotion. Ihre große Fürsorge und motivierenden Worte haben mir immer neue Kraft und Zuversicht gegeben.

Inhaltsverzeichnis	I
1.....Einleitung	1
2.....Wässrige Polyurethandispersionen	2
2.1. Herstellungsprozesse und deren Komponenten	5
2.2. Modifikationen von Polyurethandispersionen	14
2.3. Analytik von Lackfilmen: <i>Clarity</i> , <i>Haze</i> und Martindale-Messungen	16
3.....Ultrahydrophobe Oberflächen	20
4.....Mechanismen der Selbstheilung	30
5.....Motivation und Zielsetzung	35
6.....Polyurethandispersionen im Acetonprozess – Parameteroptimierung	37
6.1. Syntheseprinzip und kinetische Betrachtung des Acetonprozesses	37
6.2. Variationen im Präpolymerbereich	40
6.3. Die Auswahl der Diisocyanate	45
6.4. Variationen der Präpolymerzusammensetzung	47
6.5. Variationen des Ionomergehalts	50
6.6. Variation des Lösungsmittels und der Dispergiertemperatur	52
6.7. Fazit – Optimierung der PU-Dispersionen	52
7.....Synthese, Funktionalisierung und Charakterisierung der Silika-Nanopartikel	53
7.1. Die Wahl der funktionellen Gruppe von Silika-Nanopartikeln für PU-Dispersionen	55
7.2. Exkurs: Methoden zur Charakterisierung funktioneller Gruppen an Grenzflächen	60
7.3. Quantitative Bestimmung der funktionellen Gruppen auf Silika-Nanopartikeln	61
7.4. Fazit – Auswahl und Charakterisierung der Silika-Nanopartikel	65
8.....Silikagefüllte PU-Dispersionen – Schrittweise Erhöhung des SiO₂-Gehalts	66
8.1. Silikagefüllte PU-Dispersionen – Effekt der SiO ₂ -Partikel	67
8.2. Silikagefüllte PU-Dispersionen – SiO ₂ -haltige Referenzdispersionen	70
8.3. In-situ-Erzeugung der SiO ₂ -Partikel	72
8.4. Fazit – Silikagefüllte PU-Dispersionen	75
9.....2K- und UVC-PU-Dispersionen	76

9.1.	2K-PU-Dispersionen	76
9.2.	UVC-PU-Dispersionen	79
9.3.	Fazit	83
10 ...	<i>Clarity</i>, <i>Haze</i>- und Transmissionsmessungen	84
10.1.	Fazit	87
11 ...	Ultrahydrophobe (selbstreinigende) Lack-Dispersionen	88
11.1.	Synthese und Charakterisierung der Himbeer-PU Dispersionen	88
11.2.	Oberflächenbehandlung – Plasmabehandlung und Hydrophobierung	94
11.3.	Plasmaätzen	94
11.4.	Lösungsmittelätzen	101
11.5.	Fazit	107
12 ...	Selbstheilende Polyurethane	108
12.1.	Synthese und Charakterisierung des selbstheilenden PU-Lacks	108
12.2.	Nachweis der Disulfidmetathese durch NMR-Spektroskopie	110
12.3.	GPC-Kinetik der Selbstheilung	113
12.4.	Fazit	117
13 ...	Zusammenfassung und Ausblick	118
14 ...	Experimenteller Teil	121
14.1.	Geräte	121
14.2.	Chemikalien	123
14.3.	Versuchsvorschriften	124
15 ...	Literatur	165
16 ...	Abbildungsverzeichnis	176
17 ...	Tabellenverzeichnis	182
18 ...	Abkürzungsverzeichnis	183

1 Einleitung

Lacke, Farben, Öle, Fette und natürliche Harze werden seit Jahrzehnten von Menschen genutzt, um die Oberflächen ihrer geschaffenen Produkte, angefangen bei Krügen, Möbeln bis hin zu Automobilen zu verzieren und mit neuen Eigenschaften zu versehen. Dabei reicht meist eine dünne Lackschicht aus, um das Eigenschaftsprofil und die Wechselwirkung mit der Umgebung gänzlich zu verändern. Der eigentliche Begriff Lack geht auf das altindische Wort „laksha“ zurück, was der Wortbedeutung „hunderttausend“ entspricht. Denn so viele Schildläuse wurden benötigt, um einige Gramm des kostbaren Schellacks herzustellen.^[1] Während der Fortpflanzungsphase zapft die Laus beheimatete Bäume an, metabolisiert das Baumsekret und scheidet dieses als schützenden Harzkokon wieder aus. Dieser Kokon dient in erster Linie dem Schutz der darin abgelegten Eier, wurde jedoch später vom Menschen zur Gewinnung des Schellacks entdeckt. Mit diesem enormen Aufwand zur Gewinnung solcher Lacke wurde schon frühzeitig klar, dass solche besonderen Tinkturen ihren Preis haben und sie nur zur Veredelung kostbarer Gegenstände genutzt werden können. Erst mit den Anfängen des 20. Jahrhunderts begann 1937 die Entwicklung kommerzieller synthetischer Harze durch die Produktion von Diisocyanaten. Otto Bayer fand eine Methode zur Herstellung von 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI) und prägte mit dieser Entdeckung das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, was sich als völlig neue Chemiesparte entpuppte.^[1] Mitunter durch die Erfindung von Polyurethanen konnten moderne Lacke kostengünstig und somit breitflächig eingesetzt werden. So wurden maßgeschneiderte Lacksysteme nicht nur zu Designzwecken verwendet, sondern Verleihen den Produkten Funktionen wie Abriebsfestigkeit, Korrosionsschutz, Wetter- und Lichtbeständigkeit. Beispielsweise betrug der Marktanteil von Holzlacken in Westeuropa 2006 für die Produktklasse der lösungsmittelbasierten Lacke 59.9 %. Der nennenswerte Teil mit einem Gesamtbeitrag von 35.6 % wurde allein von den lösungsmittelbasierten PU-Lacken verzeichnet. Wasserlacke dagegen tragen mit nur einem geringen Teil von 18.4 % und 100 % Systeme mit 21.7 % bei.^[2,3] Zu diesem Zeitpunkt war die deutsche Industrie wegen einer Verordnung zur Beschränkung des Inverkehrbringens lösemittelhaltiger Farben und Lacke von 2004 bereits im Umschwung.^[4] Angetrieben von dem Beschluss die Umweltbelastung durch VOC-Emissionen drastisch zu reduzieren, erfuhr die Produktklasse der wässrigen Polyurethandispersionen enormen industriellen und akademischen Antrieb. Diese Sparte stellte sich wegen ihrer enormen Vielfaltigkeit und Kombinationsmöglichkeit als kraftvolle Alternative zu den lösungsmittelhaltigen Systemen heraus, so dass 2011 der Marktanteil von wasserbasierten Lacken auf über 50 % gesteigert werden konnte.^[5] Aus diesem Grund soll in den folgenden Kapiteln das Potential und die Chemie der PU-Dispersionen im Detail erläutert werden.

2 Wässrige Polyurethandispersionen

Die Stoffklasse der Polyurethane wird grundlegend durch ein Zusammenspiel von drei Basiskomponenten aufgebaut. Hierzu werden ein Diisocyanat, ein bifunktionelles hydroxyterminiertes Polymer und ein ebenso mindestens bifunktionaler monomerer Kettenverlängerer zur Reaktion gebracht (Abbildung 2.1). Hierbei soll zunächst deren Zusammensetzung, Auswahl der Komponenten und Prozessdetails vernachlässigt werden. Jedoch wie bereits in der Einleitung angedeutet, ergeben sich aufgrund der großen Produktauswahl der PU-Chemie an Isocyanaten, Polyolen und Kettenverlängerern für ein einfaches drei Komponenten-System unzählige Kombinationsmöglichkeiten.

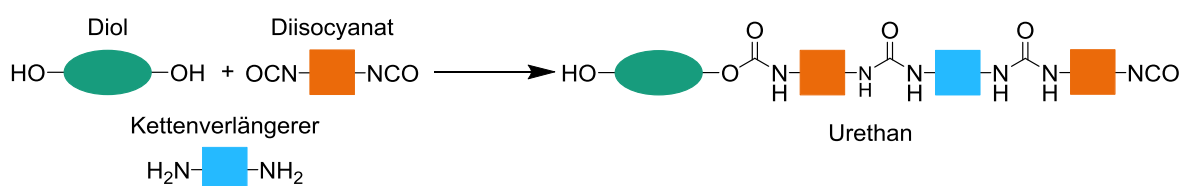


Abbildung 2.1 Klassischer Aufbau von Polyurethanen aus Diolen, Diisocyanaten und Kettenverlängerern.

Bei der Synthese tritt ein blockartiger Aufbau der Polymerketten aus Polyol (Weichphase) und Kettenverlängerer mit Diisocyanat (Hartphase) auf. Das Verständnis des Aufbaus ist essentiell, um die charakteristischen Eigenschaften der Polymerklasse hervorzuheben und begreifbar zu machen und wird nochmals in Abbildung 2.2 illustriert.

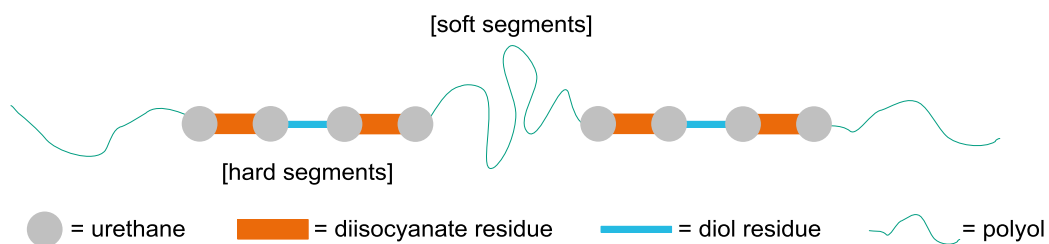


Abbildung 2.2 Schematische Phasenseparation von Polyurethanen innerhalb einer Polymerkette.^[6]

Im Weichsegment treten nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Polymerverschlaufungen innerhalb der langkettigen Diol-Komponente auf, während im Hartsegment durch die lokale Dichte der Urethan-Gruppen vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Urethaneinheiten der Polymerketten ausgebildet werden (Abbildung 2.3). Aufgrund dieser hohen Anzahl polarer Gruppen finden zusätzliche dipolare Wechselwirkungen statt. In einem Verbund zusammengelagert wird von der Bildung der Hartsegmente gesprochen. Diese massiven Unterschiede der Polaritäten innerhalb der Molekülketten führen zu einer thermodynamischen Unverträglichkeit, so dass sich die beiden Segmente nicht vermischen und phasensepariert vorliegen. Da die Segmente je-

doch chemisch miteinander verknüpft sind (Abbildung 2.2), können sie sich nicht gänzlich entmischen, sondern bilden stattdessen eine Weichphasenmatrix (Diol-Komponente), in der die aggregierten Hartphasensegmente fein verteilt vorliegen. Die Hartsegmente wiederum sorgen wegen ihrer hohen Dichte an Wasserstoffbrückenbindungen für eine physikalische Vernetzung durch das gesamte Polyurethan.^[6,7] Diese Phasenseparation ist für die hervorragenden elastischen Eigenschaften, sowie für die hohen Abriebsfestigkeiten und chemischen Beständigkeiten der Polymerklasse verantwortlich^[8] und wurden erstmals von Cooper und Tobolsky damit in Verbindung gebracht.^[9]

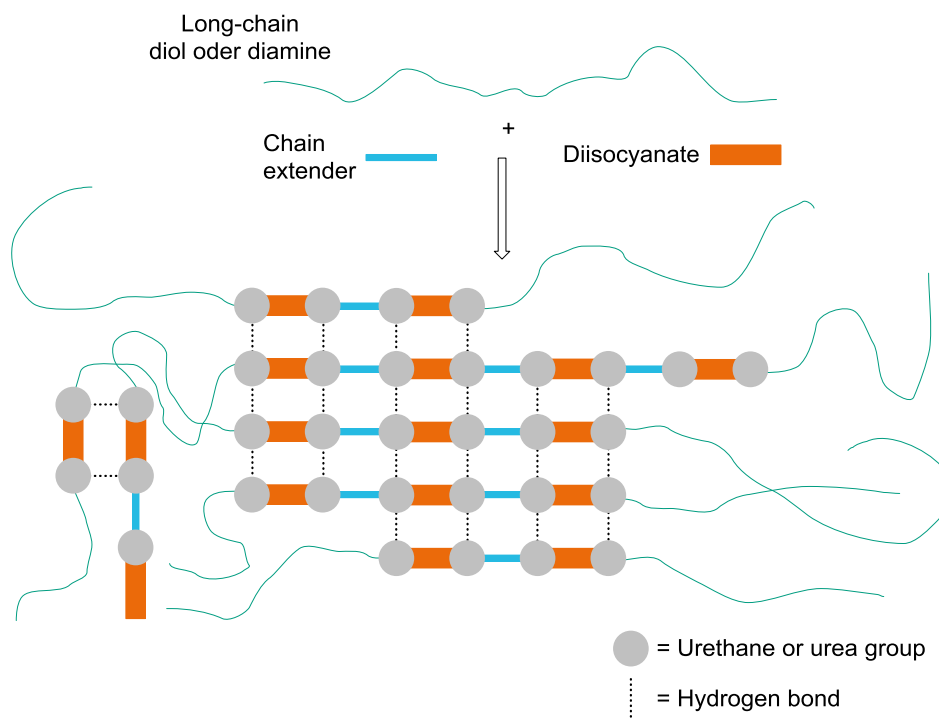


Abbildung 2.3 Schaubild der Hart- und Weichphasenmorphologie von Polyurethanen in der „one-shot“-Methode.^[10]

Werden die Glastemperaturen betrachtet, so liegt die der Weichphase typischerweise unterhalb der Gebrauchstemperatur, um dem Kunststoff die angesprochene Flexibilität und Elastizität zu verleihen, wobei die Glas Temperatur des Hartsegments weit oberhalb der Umgebungstemperatur ($>80\text{ °C}$) liegt. Dies gibt dem Polyurethan Festigkeit, so dass die Polymerketten des Werkstoffs beim Dehnen und Biegen nicht auseinander fließen. Folglich erzeugt die geschickte Wahl der Art und Zusammensetzung von Polyol, Diisocyanat und Kettenverlängerer eine für die Polymerklasse typische Hart-Weich-Morphologie.^[10]

Der herausragende synthetische Vorteil der Polyurethane stellt die präzise Anpassung der Eigenschaften an die gestellten Anforderungen dar. Das Konzept der Polyurethane kann auf Wasserlacke übertragen werden, allerdings gehen mit dem Gedanken einige Schwierigkeiten einher. Für Polyurethanwasserlacke werden die Polymerketten unter Ausbildung von sphärischen Kolloiden in einem wässrigen Medium dispergiert. Wegen der Unlöslichkeit des Polymers ist die Zugabe eines in-

trinsischen Emulgators (Ionomers) erforderlich, dieses Dispergierhilfsmittel vermittelt zwischen dem Dispergiermedium Wasser und dem Polyurethan. Das Material an sich erweist sich bereits als ein komplexes Geflecht aus Hart-Weich-Phase, deren Eigenschaften auf physikalischen Wechselwirkungen beruhen. Dies kann zu Unverträglichkeiten oder Eigenschaftverschlechterungen führen. Darüber hinaus muss eine ausreichende Stabilität der Dispersion gewährleistet werden, um Flockungen und Koaleszenz der dispergierten Polymerpartikel zu vermeiden.^[11]

Das Auftragen eines PU-Lackes kann wie folgt veranschaulicht werden: Eine wässrige PU-Dispersion wird auf ein Substrat appliziert (Abbildung 2.4 Schritt 1), dabei verdunstet das enthaltene Wasser unter Annäherung der PU-Partikel (Abbildung 2.4 Schritt 2) bis zu einem Festkörpergehalt von 65 %. Fortschreitendes Verdunsten des Wassers sorgt für eine Ausbildung von gemeinsamen Phasengrenzen zwischen den Polymerpartikeln unter Erhöhung des Festkörpergehalts (Abbildung 2.4 Schritt 3). Erst im vierten Schritt wird eine kontinuierliche PU-Matrix bei nahezu 100 % Festkörper gebildet.

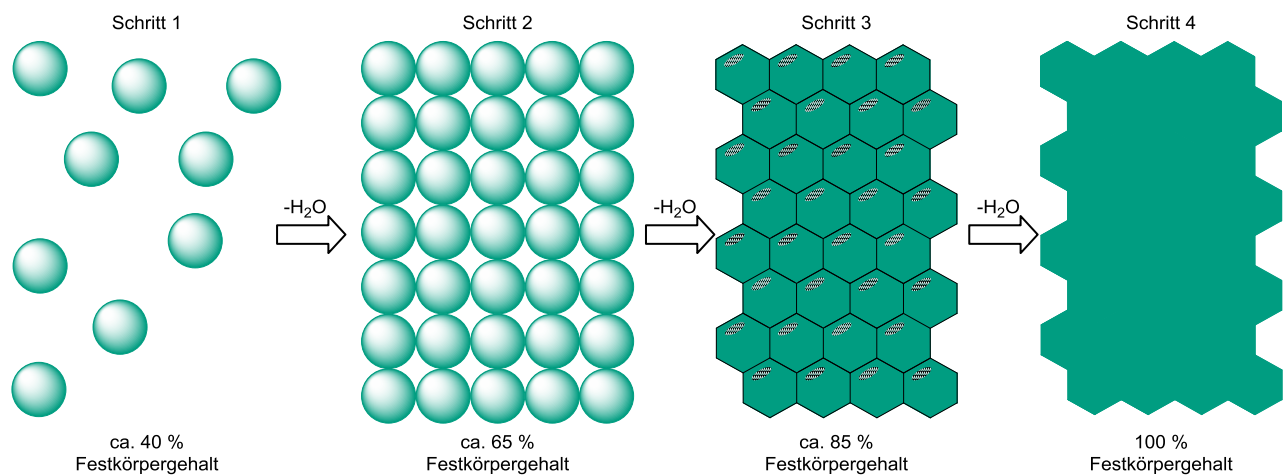


Abbildung 2.4 Filmbildungsmechanismus einer Polyurethan-Dispersion.^[11]

Prozessbedingt neigen PU-Dispersionslacke zu intrinsisch weichen Filmen, da nach dem Auftragen und Verdunsten des Wassers die Polymerpartikel bei moderaten Temperaturen zu einer kontinuierlichen Matrix zusammenfließen müssen (Abbildung 2.4). Dabei liegt die Glasstemperatur oftmals weit unter der Raumtemperatur, um die Filmbildung zu gewährleisten. Die thermische Analyse durch Differenzkalorimetrie (DSC) liefert diesbezüglich konkrete Aussagen über die Glasstemperaturen der erhaltenen Filme. Während die niedrige Glasstemperatur der Weichphase für ein Verfilmen des Lacks sorgt, verleihen die kleinen, in der Weichphase dispergierten Hartsegmente dem Lack Festigkeit. Jedoch leiden solche intrinsisch weichen Polymerfilme trotz des Zusammenspiels von Weich- und Hartphase unter einer starken Mikroverkratzung, deren Vermeidung Gegenstand dieser Arbeit ist. Neben den rein physikalisch trocknenden PU-Lacken existieren bereits Ansätze von UV- und 2K-Lacken die mechanischen Eigenschaften durch nachträgliche Vernetzung zu verbessern. Diese Typen werden ebenso in dieser Arbeit aufgegriffen.

2.1. Herstellungsprozesse und deren Komponenten

Im Folgenden werden die gängigsten Herstellungsprozesse zur Erzeugung von wässrigen Polyurethandispersionen vorgestellt. Allen gemeinsam ist die gleiche Grundlage aus Polyolen, Kettenverlängerern, hydrophilisierenden ionischen Gruppen und Diisocyanaten. Was die Prozesse im Wesentlichen voneinander unterscheidet, ist die Einleitung des Kettenverlängerungsschritts. Alle Prozesse sind grundlegend von den Parametern des NCO/OH-Verhältnisses, dem Gehalt von Ionomer-Gruppen und der Auswahl der Komponenten für Polyol, Diisocyanat, Ionomer und Kettenverlängerer abhängig. Um einen Eindruck über die Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten zu erhalten, bildet Abbildung 2.5 eindrucksvoll eine Auswahl der zur Verfügung stehenden Bausteine ab.

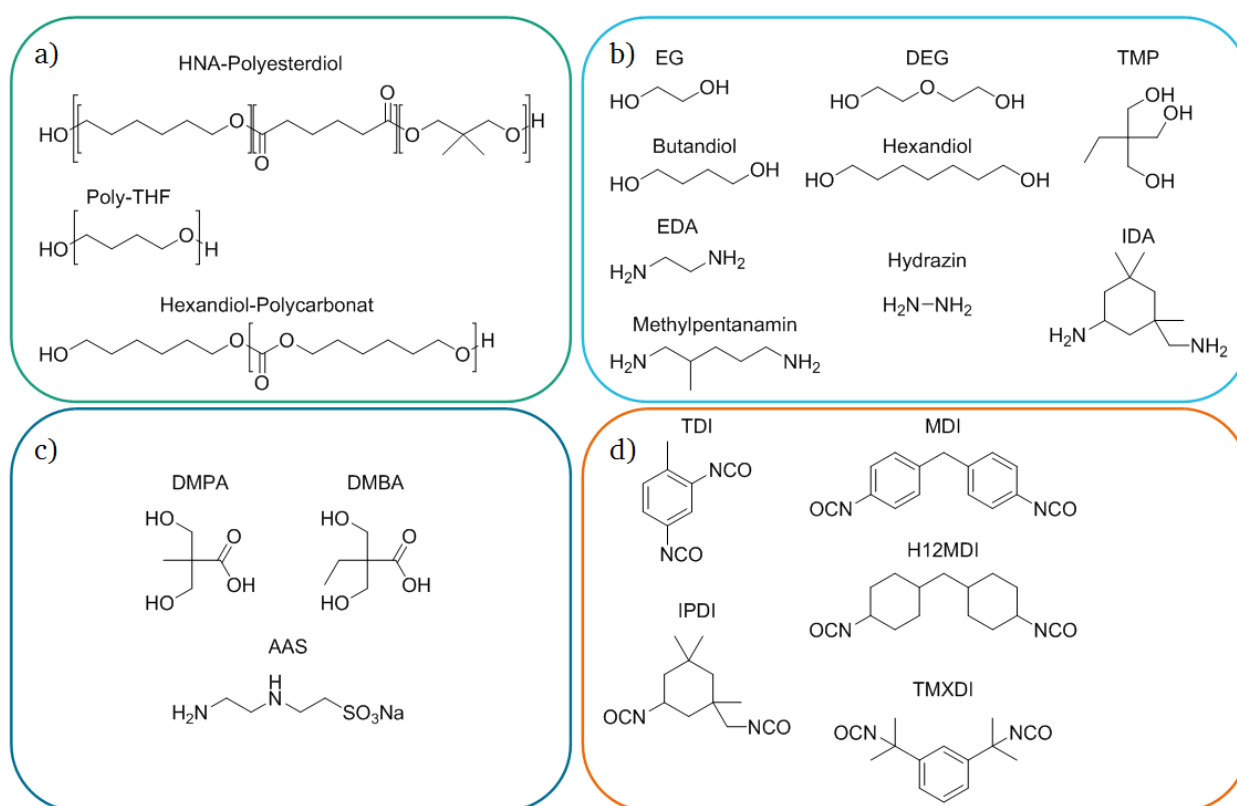


Abbildung 2.5 Komponenten der Polyurethanchemie: a) oligomere Polyole (Weichsegmente); b) Kettenverlängerer; c) hydrophilisierende Monomerbausteine mit Carbon- oder Sulfonsäuregruppen; d) Diisocyanate.

Die Auswahl der Weichsegmentphase bedient sich aus dem Bereich der synthetisch gut zugänglichen Polyether-, Polyesterpolyole und den Polycarbonaten. Für die Polymerisation ist die Bifunktionalität der Bausteine entscheidend. Als Kettenverlängerer werden häufig Diole oder Diamine unterschiedlicher Spacerlänge eingesetzt. Die Verwendung von Diaminen steigert den Harnstoffgruppengehalt was zu einem lokalen Anstieg an Wasserstoffbrückenbindungen im Polymer führt und somit die Glas-temperatur erhöht. Je nach Herstellungsprozess werden unterschiedliche Ionomere bevorzugt. Während die Sulfonatgruppe hervorragende Dispergiereigenschaften aufweist, zeichnet sich die Carboxylatgruppe

durch eine geringere Wasseraufnahme im Polymer aus, muss jedoch nachträglich durch Zugabe von tertiären Aminen modifiziert werden. Die Auswahl erfolgt nach Anwendung und Anforderung an das resultierende Polyurethan. Die Diisocyanate gliedern sich in lineare und cyclische Verbindungen, wobei diese in aromatische und aliphatische Diisocyanate unterteilt werden können. Aromatische Verbindungen besitzen den Nachteil, dass sie UV-aktiv sind und bei Lichteinfluss zur Vergilbung tendieren und werden diesbezüglich vernachlässigt. Die Auswahl zwischen linearen und cyclischen Diisocyanaten richtet sich ebenso an das Anforderungsprofil an den späteren Polymerfilm. Allgemein hat sich Isophorondiisocyanat (IPDI) als leistungsstarke Komponente herausgestellt. Nachdem ein Eindruck über die Komplexität der Komponentenauswahl erhalten wurde, wird im Folgenden auf die bekanntesten Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen eingegangen.

Der Ketimin/Ketazin-Prozess:^[1,12,13,14,15,16]

Im ersten Reaktionsschritt wird das zuvor bereits durch Ionomere hydrophilierte Polyol mit einem Überschuss des Diisocyanats terminiert. Der Überschuss an NCO-Gruppen stellt sicher, dass neben der Entstehung einiger Oligomere sämtliche Polymerketten quantitativ mit der reaktiven Isocyanatgruppe abgeschlossen werden. Im darauffolgenden Reaktionsschritt werden die bislang passiven ketongeblockten Diamine durch die Zugabe von Wasser entschützt. Dabei werden primäre Diamine freigesetzt, die wiederum die Kettenverlängerung durch das Koppeln zweier reaktiver Polymerketten einleiten (Abbildung 2.6). Hervorzuheben ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Isocyanat und Amin um ein Vielfaches höher ist als zwischen Isocyanat und Wasser.

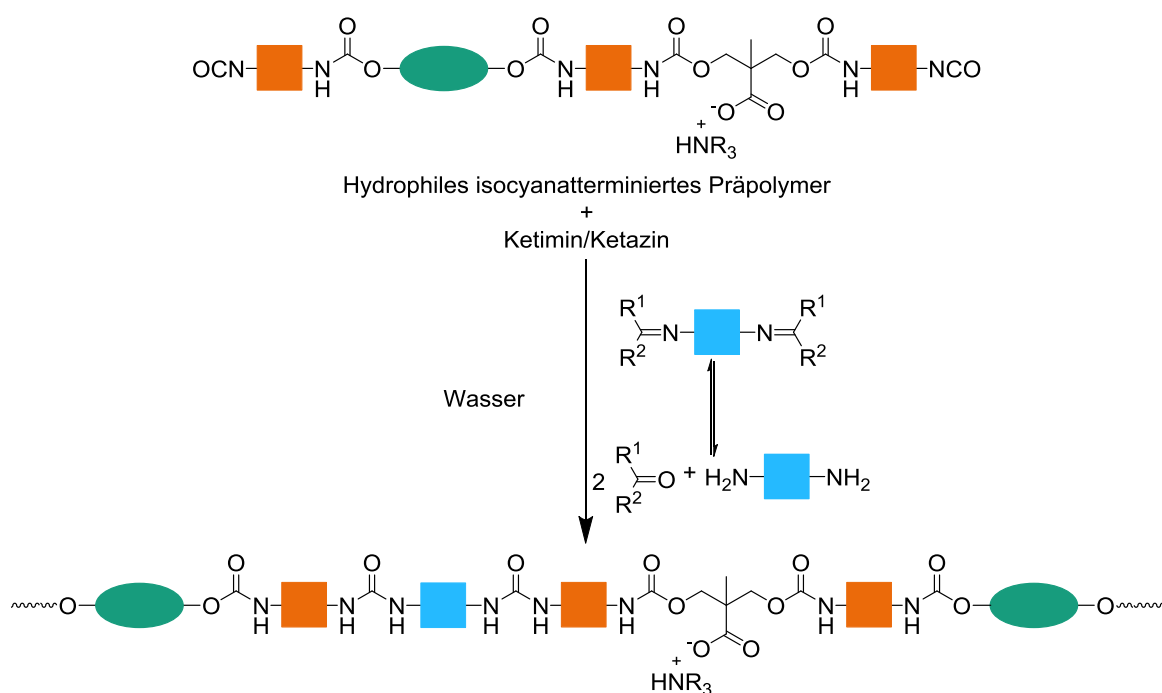


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung des Ketimin/Ketazin-Prozess.^[12]

Der Vorteil von Ketiminen ist, dass sie zu Reaktionsbeginn passiv beziehungsweise geblockt vorliegen und so als Lösungsmittel agieren. Neben der drastisch reduzierten Auswahl an Kettenverlängerern erweist sich die Prozesskontrolle des Dispergierschrittes als problematisch. Kettenverlängerung und Dispersionsbildung verlaufen mit der Zugabe von Wasser und der damit eingeleiteten Aminfreisetzung durch das Ketimin simultan und können nicht entkoppelt werden. Für VOC-arme PU-Dispersionen muss im Nachgang die Schutzgruppe aus der wässrigen Dispersion entfernt werden.

Der Schmelzdispersionsprozess:^[1,12,13,16]

Im Vergleich zum Ketimin/Ketazin-Prozess wird beim Schmelzdispergiervorgang eine vollständige Kontrolle der Kettenverlängerung erhalten. Das Polyurethan wird in der Schmelze aus dem Diisocyanat, einem Polyol und einem Ionomer nahezu vollständig aufgebaut, so dass die zur Dispersionsbildung benötigten ionischen Gruppen bereits im PU-Rückgrat verankert sind. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren werden durch die Zugabe eines Überschusses an Harnstoff oder Ammoniak zum Präpolymer sowohl Additionsreaktionen zwischen den Präpolymeren induziert als auch die Kettenenden mit Aminogruppen terminiert. Zu diesem Zeitpunkt kann das Polyurethan bereits in Wasser dispergiert werden, wird jedoch häufig durch die Zugabe von Formaldehyd bei Temperaturen von 130 °C zusätzlich verlängert. Dabei werden die Urethan-Gruppen mit Hilfe des Formaldehyds durch Ausbildung von Biuret-Einheiten quervernetzt (Abbildung 2.7). Im Schmelzdispersionsprozess wird folglich das Polyurethan zuerst auspolymerisiert und anschließend ohne weitere Reaktionsschritte dispergiert.

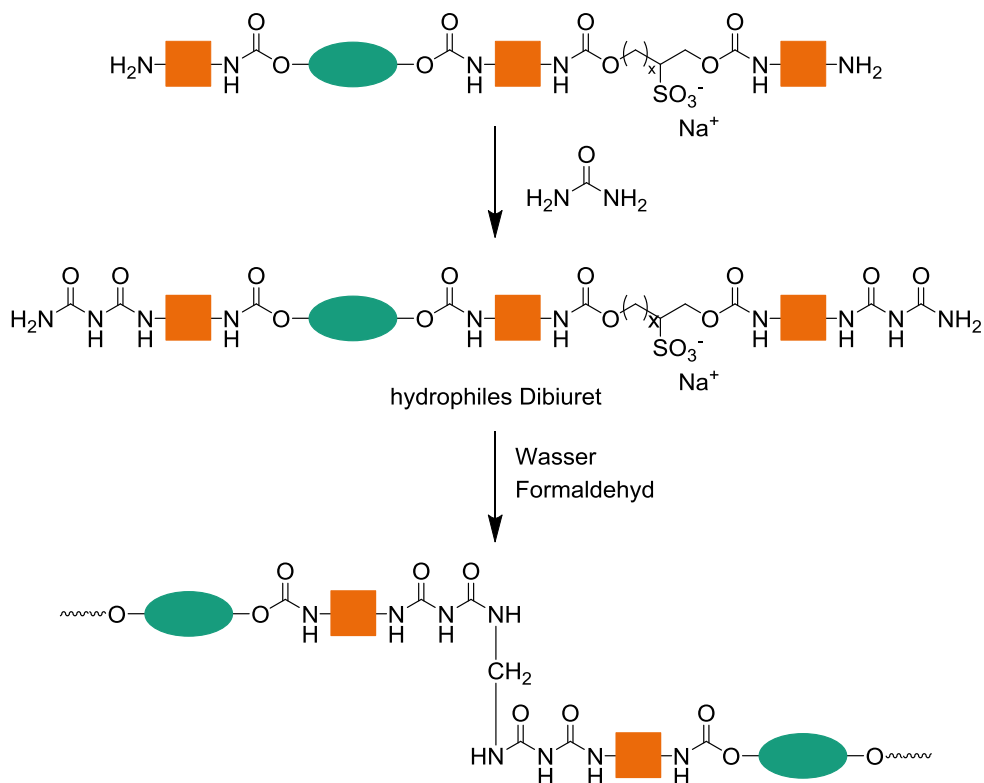


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des Schmelzdispergierprozesses.^[16]

So treten keine Probleme bezüglich der Kettenverlängerung des Polyurethans auf, während die Molmasse des Polymers von der Polykondensationsreaktion maßgeblich gesteuert werden kann. Hohe Viskositäten werden durch die hohe Reaktionstemperatur von 100-130 °C ebenso vermieden. Als problematisch erweist sich bei der Methode die vernetzte Struktur des Polymers. Diese ist durch die Verwendung von Formaldehyd als zweiten Kettenverlängerer schwierig zu kontrollieren und tendiert zu Nebenreaktionen. Um in Wasser dispergierbare Polymere zu erhalten, muss aufgrund der Vernetzung folglich auf ein niedriges Molekulargewicht geachtet werden.

Der Präpolymermischungsprozess:^[1,12,16,17]

Im Präpolymermischungsprozess werden isocyanatterminierte hydrophilierte Präpolymere hergestellt oder sogar als kommerzielle *ready-to-use* Komponenten abgemischt. Um starke Viskositätsanstiege bei der Kettenverlängerung kontrollieren zu können, wird häufig auf eine Zugabe von geringen Mengen Colöser wie das toxische N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zurückgegriffen. Die Kettenverlängerung erfolgt lediglich durch Mischen des Präpolymers mit diaminhaltigem Wasser, so dass nur ein kurzer Zeitraum für den finalen Reaktionsschritt zur Bildung der Dispersion zur Verfügung steht (Abbildung 2.8).

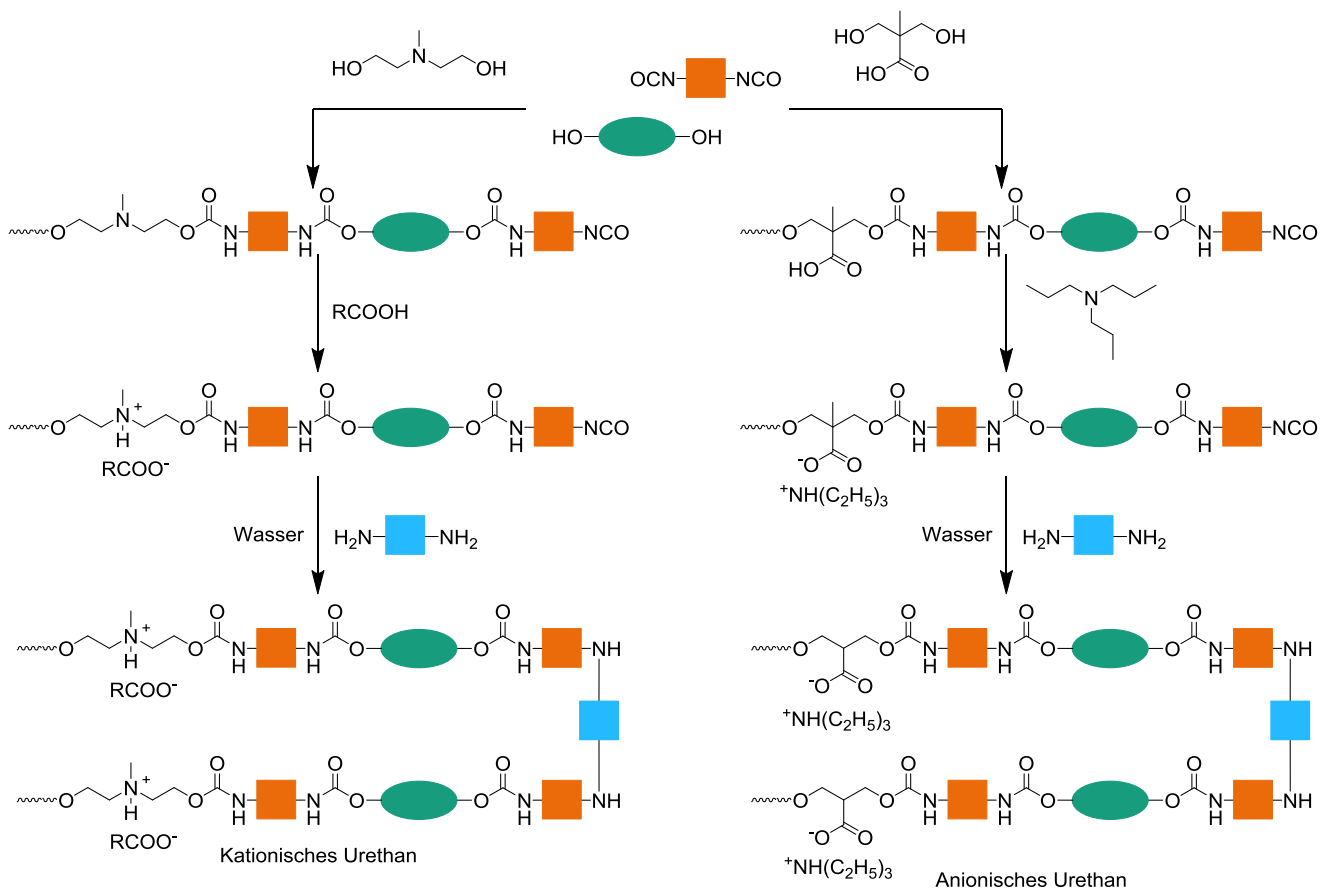


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung des Präpolymermischungsprozesses.^[12]

Dieser synthetisch einfache Prozess kann vielseitig mit einer großen Bandbreite an Komponenten verwendet werden, da die Präpolymere aufgrund der Instabilität der NCO-Gruppen vor dem Dispergierprozess hergestellt werden müssen. Jedoch muss wegen hohen Viskositäten auf schwierig zu entfernende Colöser zurückgegriffen werden. Weiterhin ist keine Kontrolle der Polymerbildung im zeitlich begrenzten Dispergier- und Kettenverlängerungsschritt gegeben. Es müssen niedrige Temperaturen herrschen, damit die Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser soweit zurückgedrängt wird, dass hauptsächlich das Additionsprodukt aus Isocyanat und Amin gebildet wird. Diese konkurrierenden Reaktionen in heterogener Phase spiegeln sich in unvollständigen Umsätzen des Kettenverlängerers wieder, der letztendlich als monomerer Bestandteil in der Dispersion verbleibt und zur Geruchsbelästigung und gesundheitlichen Irritationen führen kann. Generell weisen die Reaktionsprodukte nicht die gleiche Qualität wie das entsprechende Gegenstück des Acetonprozess auf.

Der Acetonprozess:^[1,12,15,16,17,18,19,20,21,22]

Der Acetonprozess gilt als die Pionierarbeit unter den wässrigen Polyurethandispersionen. Er ist sowohl Gegenstand aktueller Forschung als auch ein verbreiteter Prozess der Industrie und wird als die universellste Technologie angesehen. Aus diesen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Acetonprozess zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen verwendet. Folgend werden die Grundlagen dargestellt, wobei die Synthesedetails explizit in Kapitel 6 diskutiert werden. Anders als bei den zuvor beschriebenen Prozessen wird zu Beginn der Reaktion eine vergleichsmäßig große Menge Lösungsmittel benötigt, dazu kann neben dem namensgebenden Aceton auch Methylethylketon (MEK) oder Tetrahydrofuran (THF) verwendet werden. Anforderungen an das Lösungsmittel sind ein niedriger Siedepunkt und eine gute Mischbarkeit mit Wasser, weiterhin muss das Lösungsmittel inert gegenüber den Reaktionskomponenten sein. Die Basiskomponenten Diisocyanat und Polyol werden in dem Lösungsmittel gelöst und bis zum vollständigen Umsatz zur Reaktion gebracht. Dabei können Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat (DBTDL) oder Triethylendiamin (DABCO) die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Ebenso kann schon in diesem Präpolymersschritt ein Teil des Ionomers in das Polymerrückgrat einpolymerisiert werden. Hierbei wird häufig auf die 2,2-Di(hydroxymethyl)propionsäure (DMPA) zurückgegriffen. Die Säuregruppen können im späteren Prozess mit tertiären Aminen abgesättigt werden und dienen dann als Emulgator. Das nach dem Präpolymersschritt isocyanatterminierte Polymer wird noch in Lösung mit dem Kettenverlängerer zur Reaktion gebracht. Wahlweise werden in diesem Schritt weitere Ionomere, wie sulfonatgruppenhaltige Diamine, eingebracht (Abbildung 2.9).

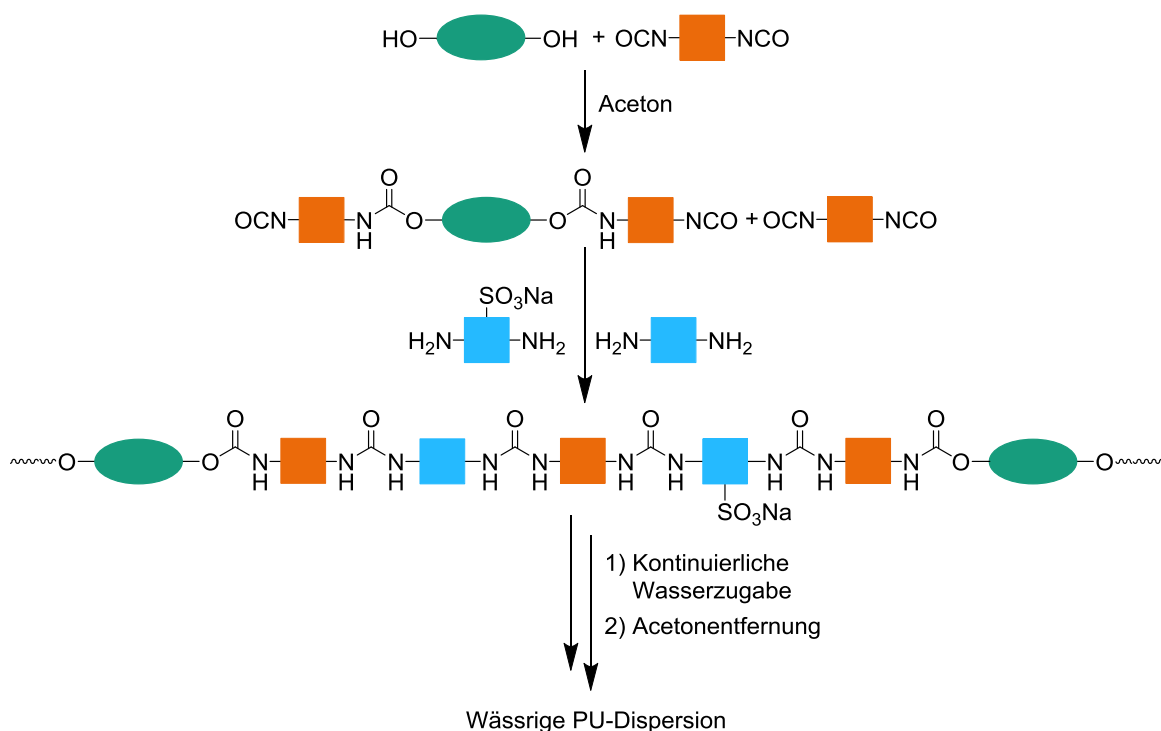


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung des Acetonprozesses.

Erst nachdem der Kettenverlängerungsschritt quantitativ abgeschlossen ist, wird sukzessive Wasser zur Polymerlösung hinzugegeben. Dies stellt eine definierte Prozessführung mit guter Reproduzierbarkeit sicher. Beim wässrigen Verdünnen wird ein immer gleicher Viskositätsverlauf der Polymermischung beobachtet (Abbildung 2.10). Zunächst befindet sich das Polyurethan vollständig in einer Matrix aus Aceton gelöst, was der Ausgangsviskosität (1) entspricht. Mit dem Start der Zugabe von Wasser sinkt diese zunächst leicht ab (2), da die hydratisierten ionischen Gruppen gelöste Wassermoleküle aufnehmen können. Im Verlauf der weiteren Wasserzugabe dehnen sich die hydratisierten Bereiche aus, während Wassermoleküle die hydrophoben Polymerbereiche penetrieren und sich dort zu kleineren Tröpfchen ausweiten (3). Bei der weiteren Zugabe von Wasser orientieren sich die hydrophilen eingebauten Ionomergruppen unter Anstieg der Viskosität bis hin zu ihrem Maximum an der Wassergrenzfläche (4). An diesem Maximum kann das wassergequollene noch in Aceton dispergierte Polymer keine weiteren Wassermoleküle aufnehmen, es kommt zur Ausbildung einer eigenständigen Wasserphase. Mit diesem Zeitpunkt und der fortwährenden wässrigen Zugabe kollabiert das System und es tritt eine Phaseninversion ein. Die wässrige Phase bildet nun die Matrix, in der das lösungsmittelgequollene Polymer homogen dispergiert vorliegt. Dabei sinkt die Viskosität auf ein Minimum ab (5).^[23]

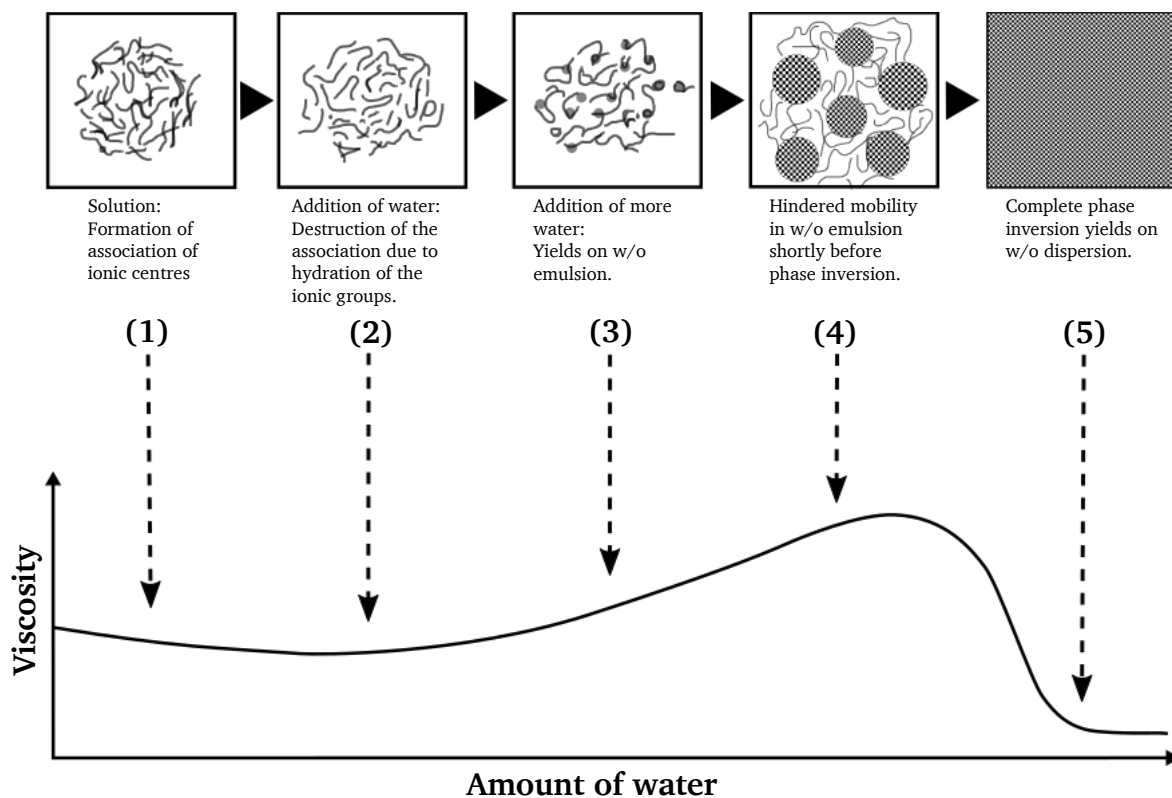


Abbildung 2.10 Viskositätsänderung während des Dispergiervorgangs im Acetonprozess.^[12]

Generell werden die Viskositäten während des Prozesses durch die Verwendung von Lösungsmittel vergleichsweise gering gehalten. Weiterhin gestaltet sich der Acetonprozess durch die vollständige Polymerisation, sowohl Präpolymerisation als auch Kettenverlängerung, unter kontrollierten Bedingungen als reproduzierbar und wohl definiert. Die erhaltenen wässrigen Polyurethandispersionen zeichnen sich durch eine schmale Partikelgrößenverteilung im Bereich von 10-500 nm aus. Das flüchtige inerte Aceton kann im Nachgang zum Dispergierschritt entfernt, getrocknet und im Kreislauf gefahren werden, was allerdings eine geringe Reaktorauslastung und Mehrkosten bedeutet. Die resultierenden Polyurethane sind auf lösliche lineare Polymere beschränkt, was sich in einer geringen Chemikalienbeständigkeit widerspiegelt. Aus diesem Grund wird der flexible Acetonprozess durch die Zugabe von multifunktionellen Bausteinen für eine nachträgliche Vernetzung modifiziert.

Kenngrößen der Polyurethanchemie:

Bei der Syntheseplanung von Polyurethanen und Polyurethandispersionen tauchen neben der gängigen chemischen Stoffmenge in [mol] zahlreiche weitere abgeleitete Einheiten auf. Da diese materiefremden Lesern ungeläufig vorkommen, sollen die wichtigsten Kenngrößen und deren Ursprung kurz erläutert werden.

Da Isocyanate nicht immer in ihrer monomeren Form eingesetzt werden, sondern auch als Poly- und multifunktionelle Isocyanate erworben werden können, hat sich als besser vergleichbare Größe der NCO-Gehalt in [%] oder die Isocyanat-Äquivalentmasse in [g/mol] etabliert:

$$NCO - \text{Gehalt} [\%] = 100 \cdot \frac{m_{NCO}}{m_{Probe}}$$

$$NCO - \text{Äquivalentmasse} \left[\frac{g}{mol} \right] = \frac{M(NCO)}{NCO - \text{Gehalt} [\%]} \cdot 100$$

Analytisch kann der NCO-Gehalt durch eine Standardrücktitration bestimmt werden.^[24] Hierbei wird eine definierte Masse des Monomers oder Polymers in Toluol gelöst und mit einer definierten Menge einer toluolischen Dibutylaminlösung versetzt. Dabei werden die Isocyanatgruppen terminiert. Die verbleibenden Amingruppen werden mit Salzsäure gegen Bromphenolblau von blau zu gelb titriert. Nach folgender Gleichung wird der Isocyanatgehalt berechnet:

$$NCO - \text{Gehalt} = 100 \cdot \frac{m_{NCO}}{m_{Probe}}$$

$$NCO - \text{Gehalt} = 100 \cdot \frac{n_{NCO} \cdot M_{NCO}}{m_{Probe}}$$

$$NCO - \text{Gehalt} = 100 \cdot \frac{(c_{DBA} \cdot V_{DBA} - c_{HCl} \cdot V_{HCl}) \cdot M_{NCO}}{m_{Probe}}$$

Bei Polyolen handelt es sich häufig um Polyester oder Polyether breiter Molmassenverteilung, um jedoch für Polyurethansynthesen den korrekten Gehalt an Hydroxygruppen einzusetzen wird häufig von der Hydroxy-Zahl (OHZ) in [mg KOH/g], dem OH-Gehalt in [%] oder der OH-Äquivalentmasse in [g/mol] gesprochen. Diese Angaben können voneinander abgeleitet werden, wobei die OH-Zahl als die geläufigste zu bewerten ist.

$$OHZ \left[\frac{mg \text{ KOH}}{g} \right] = \frac{m_{KOH}}{m_{Probe}}$$

$$OH - \text{Gehalt} [\%] = 100 \cdot \frac{m_{OH}}{m_{Probe}}$$

$$OH - \text{Äquivalentmasse} \left[\frac{g}{mol} \right] = \frac{M_{OH}}{OH - \text{Gehalt} [\%]} \cdot 100$$

Quantitativ kann die OH-Zahl ebenso durch eine Rücktitration bestimmt werden.^[25,26,27] Eine Methode beruht auf der Veresterung der OH-Gruppen mit Essigsäureanhydrid und anschließender Rücktitration mit Kalilauge. Hierzu wird eine Probe in einem definierten Volumen einer Pyridin-Essigsäureanhydridlösung gelöst und erhitzt. Dabei werden die Hydroxyl-Gruppen vollständig acetyliert. Im Anschluss an die Veresterung wird das freie Essigsäureanhydrid mit einem definierten Überschuss an Wasser zur Essigsäure umgewandelt. Die Probenlösung wird mit Kalilauge gegen Phenolphthaleinlösung von farblos zu magenta titriert. Für die Bestimmung der OH-Zahl nach dieser Methode ist ein zusätzlicher Blindwert erforderlich. Hierzu wird die gleiche Messvorschrift ohne Einwaage einer Testsubstanz durchgeführt. Aus der Differenz des Blindwertes, der die Gesamtmenge an Essigsäure wiedergibt, und des Testwertes kann der eigentliche Verbrauch an Essigsäureanhydrid zurückgerechnet werden. Da bei der Titration eventuell enthaltene Säuregruppen mit erfasst werden, muss in einer zweiten unabhängigen Säure-Base-Titration mit Kalilauge gegen Phenolphthaleinlösung von farblos zu magenta titriert werden. Die Hydroxyzahl setzt sich wie folgt zusammen:

$$OH - \text{Zahl} = \frac{m_{KOH}}{m_{Probe}} + \text{Säurezahl}$$

$$OH - \text{Zahl} = \frac{M_{KOH} \cdot n_{KOH}}{m_{Probe}} + \text{Säurezahl}$$

$$OH - \text{Zahl} = \frac{M_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot c_{KOH}}{m_{Probe}} + \text{Säurezahl}$$

$$\text{Säurezahl} = \frac{m_{KOH}}{m_{Probe}}$$

$$\text{Säurezahl} = \frac{M_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot V_{KOH}}{m_{Probe}}$$

2.2. Modifikationen von Polyurethandispersionen

Die chemische Modifizierung von Polyurethanlacken erfolgt auf verschiedene Weisen. Die UV- und 2K-härtenden Methoden sind darunter die am häufigsten praktizierten Verfahren, so dass diese Lacksorten als jeweils eigene Sparte gehandhabt werden. Eine weitere für diese Arbeit entscheidende Modifikation, ist die Additivierung der PU-Dispersionen mit Silika-Nanopartikeln. Alle Methoden haben als Ziel die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Polyurethanfilms, so dass Kratzer, im speziellen die Mikroverkratzung, und Beschädigungen beim Gebrauch unterbunden werden.

Die UV- und 2K-härtenden PU-Dispersionslacke:

Grundlegend verläuft die Applikation eines UV- oder 2K-härtenden Lacks ähnlich wie die einer physikalisch trocknenden PU-Dispersion. Die wässrige Dispersion wird auf das Substrat aufgetragen und trocknet durch Verdampfen der Wassermoleküle an der Umgebungsluft. Dabei verfilmt das Polymer zu einer geschlossenen Schicht. Im Gegensatz zu den einfachen physikalisch trocknenden Lacken besitzen die UV-härtenden Polymere noch reaktive Acrylat-Gruppen und ein eingemischtes UV-Initiatorsystem, so dass ein zweiter Härtungsschritt an das Verfilmen durch UV-Bestrahlung angeschlossen werden kann. Dabei werden Radikale erzeugt, die sowohl die Doppelbindungen als auch das Polymerrückgrat angreifen, und die Polymerketten dadurch quervernetzen. Synthetisch wird der Einbau von Doppelbindungen in das Polyurethan durch beispielsweise *Endcappen* der Isocyanatgruppen im Polyurethan mit Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)^[28,29] oder durch die Zugabe monomerer hochsiedender Acrylate^[30], die durch den Initiator mit der Polymermatrix vernetzen, realisiert. Auch Hybridsysteme wie Acrylatmodifizierte Silikapartikel werden eingesetzt, dadurch wird der Füllstoff zum Härter und dient als Knotenpunkte der Vernetzung im Polyurethan.^[31] Die Herausforderung besteht in der Zugabe der monomeren acrylathaltigen Bausteine, da diese nicht durch erhöhte Temperatureinwirkungen bereits im Herstellungsverfahren aushärten dürfen.

Ähnlich wie bei UV-härtenden Lacken erfolgt bei 2K-Dispersionslacken die vollständige Härtung des Polymerfilms durch einen zweiten Reaktionsschritt. Hierbei wird nicht auf Strahlung und den Zerfall eines Initiators, sondern auf reaktiv-chemisch vernetzende Bausteine zurückgegriffen. Die fertige PU-Dispersion wird vor der Applikation mit einem Härter, üblicherweise geblockte oder freie Polyisocyanate oder isocyanatterminierte Vernetzer, vermischt und im Anschluss auf das Substrat aufgetragen. Während der Verfilmung treten Vernetzungsreaktionen zwischen den Polymerketten und dem Härter auf und bilden ein Netzwerk. Das Polyurethan muss hierzu mit freien Hydroxy-Gruppen ausgestattet werden, die erst im Verlauf des Trocknens mit dem Härter reagieren. Diese zusätzliche Funktionalität kann dem Polymer durch Umsetzung verbleibender Isocyanatgruppen mit Glycerin oder anderen monomeren hydroxygruppenhaltigen Bausteinen erfolgen.^[18,32,33]

Die Anforderung, Acrylat- oder Hydroxy-Gruppen in das Polyurethan einzubauen, limitiert wiederum die Auswahl an Syntheseprozessen. In Kapitel 9 wird im Folgenden eine Methode zur Herstellung von UV- und 2K-härtenden silikahaltigen wässrigen PU-Dispersionen unter Verwendung des Acetonprozess vorgestellt.

Silika-Nanopartikel für PU-Dispersionen:

Die Zugabe von Silika-Nanopartikel zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften erfolgt üblicherweise durch dispergieren pulverförmiger Silikapartikel in der PU-Dispersion. Dabei kann das Einmischen der Nanopartikel entweder in einem Dispergiermittel, das nach dem Polymerisationsprozess entfernt werden muss, der finalen PU-Dispersion oder in einer Reaktionskomponente erfolgen.^[34,35,36,37,38]

Pulverförmige Silikapartikel neigen allerdings zu Agglomeraten und unvollständigem Redispersierverhalten, was eine Transparenzminderung des resultierenden PU-Films zur Folge hat. Großtechnisch können Silika-Nanopartikel durch die Methode der Flammenpyrolyse erhalten werden. Hierbei wird Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) bei hohen Temperaturen in einer Wasserstoff-Sauerstoff Flamme zu nanoskaligem Siliziumdioxid hydrolysiert.^[39] Während der Pyrolyse des Siliziumtetrachlorids entstehen Keimpartikel, die während des Flugwegs durch den Reaktionskanal mit weiteren Keimpartikeln versintern und somit unregelmäßig ihren mittleren Durchmesser vergrößern. Dieses Verfahren wird vor allem zur Herstellung großer Quantitäten von pulverförmigen SiO_2 genutzt. Kommerzielle Produkte werden beispielsweise von Evonik unter dem Markennamen Aerosil® oder von Finma unter Sylsia® vertrieben. Durch spezielle Verfahren können Größenverteilungen mit einem Durchmesser von einigen Nanometern (7 nm) bis zu mehreren Mikrometern ($9\text{ }\mu\text{m}$) erzielt werden.^[40,41] Engere Partikelgrößenverteilungen von Silika-Nanopartikeln werden alternativ aus dem Sol-Gel-Prozess erhalten.^[38,42,43] Die Grundlagen dieses Prozesses wurden bereits 1968 von Stöber et al.^[44] beschrieben und sind seitdem international als Stöber-Prozess bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird ebenso auf eine modifizierte Variante des Prozess zurückgegriffen. Grundlage dieses Sol-Gel Prozess ist eine wässrig ethanolische Lösung aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Ammoniak. Durch Cokondensation des TEOS bilden sich kleinere Silikakeime, die durch weitere Zugabe des Silikats anwachsen und vergrößert werden können. Die Partikeldispersionen mit niedrigen Polydispersitäten werden als getrocknetes Pulver oder durch Lösungsmittelaustausch den wässrigen PU-Dispersionen zugeführt. Als vorteilhaft erweist sich die Möglichkeit einer nachträglichen Modifikation noch in der Reaktionslösung der TEOS-Kondensation. So können die Nanopartikel an den jeweiligen PU-Herstellungsprozess angepasst werden. Allerdings werden aufgrund von potentiellen Agglomerationen nur geringe SiO_2 -Konzentrationen in den Sol-Gel Dispersionen erreicht.

2.3. Analytik von Lackfilmen: *Clarity*, *Haze* und Martindale-Messungen

Das Einbringen von SiO_2 -Nanopartikeln soll im Wesentlichen die Mikrokratzfestigkeit der Filme verbessern, dabei soll die Transparenz erhalten bleiben und nicht durch den Füllstoff beeinträchtigt werden. Aus diesem Grund muss zunächst zwischen den verschiedenen Kratzerstufen unterschieden werden. Die beiden für diese Verbesserung nicht relevanten Stufen teilen sich in deformierenden und penetrierenden Kratzer mit einer Eindringtiefe von 0.1-0.3 mm und 10-40 μm auf. Es wird von einer dritten Art der Verkratzung, der Mikroverkratzung, gesprochen, sofern die Eindringtiefen in den Film lediglich Werte im Bereich von 1-6 μm besitzen.^[45,46] Die Detektion und Beurteilung von deformierenden und penetrierenden Kratzern wird durch zahlreiche Normen, wie für Kunststoffbeschichtungen nach DIN EN ISO 1518^[47] und DIN EN ISO 12137^[48] oder für Fußboden- und Möbelloberflächen nach prEN 15186^[49] und DIN 68861^[50], und Härte tests, wie dem Nano-Indenter-Verfahren, charakterisiert.^[51,52,53] Die Analyse von Mikroverkratzungen dagegen erfolgt in erster Linie durch hausinterne Prüfverfahren und wurde bislang nicht durch Normen vereinheitlicht und erweist sich damit als schwierig zu vergleichen und zu quantifizieren. So werden subjektive Verfahren praktiziert, in denen ein mit Schleifpartikeln, wie Siliziumdioxid (SiO_2), Siliziumkarbid (SiC) oder Korund (Al_2O_3), beladenes Kunststoffvlies, über eine lackierte Oberfläche bewegt werden und deren Glanzverlust gemessen wird. Eine andere Prüfmethode ist der Crockmeter-Test. Hierbei wird der Stempel mit konstantem Gewicht mit einem Vlies versehen und durch lineare Bewegungen auf dem zu testenden Objekt eine definierte Anzahl an Hieben entlang gerieben (Abbildung 2.11). Im Anschluss wird der Glanzverlust der Fläche gemessen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die kleine auswertbare Fläche von 1 · 6 cm.



Abbildung 2.11 Crockmeter von Carl von Gehlen Spezialmaschinen und Zubehör.^[54]

Es wird bereits deutlich, dass Mikrokratzer ein komplexes Zusammenspiel von diffusen Beschädigungen der Oberfläche unterschiedlicher Eindringtiefen sind. Erst deren Summe an Kratzern lassen die

äußere Erscheinung einer Oberfläche matt und beschädigt aussehen. Aus diesem Grund sollte die Testfläche möglichst großflächig gestaltet sein. Eine objektiv bewertbare und vor allem messbare Größe ist die Transparenz des zu testenden Lacks. Diese wird maßgeblich durch Streueffekte hervorgerufen. Durchstrahlt man einen Prüfkörper, so wird ein Teil der Strahlung absorbiert und reflektiert, während der abgeschwächte Strahl das Material durchdringt. Im Fall einer beschädigten, mikroverkratzten Oberfläche treten zusätzlich Streueffekte an den Defekten des Materials auf. Dabei unterscheidet man zwischen Großwinkelstreuung (*Haze*/Trübung), das heißt Streustrahlen, die einen Winkel größer 2.5° besitzen, und Kleinwinkelstreuung (*Clarity*/Bildschärfe), die entsprechend Streuwinkel kleiner 2.5° aufweisen (Abbildung 2.12a).^[55] Eine schematische Messzelle eines Hazemeters wird in Abbildung 2.12b dargestellt. Die von einer Lichtquelle emittierte Strahlung wird gebündelt durch die Probe geleitet und tritt in eine Messkugel ein. Die Gesamttransmission, was der Ausgangstransmission abzüglich Reflexion und Absorption entspricht, wird bei geschlossenem Ringdetektor gemessen. Die *Haze*-Zahl dagegen wird über die Bildschärfe bei geöffnetem Ringsensor bestimmt.^[56] Der Glanzverlust wird gemäß folgender Gleichung festgesetzt:

$$\Delta R' = \frac{R'A - R'E}{R'A} \cdot 100\%$$

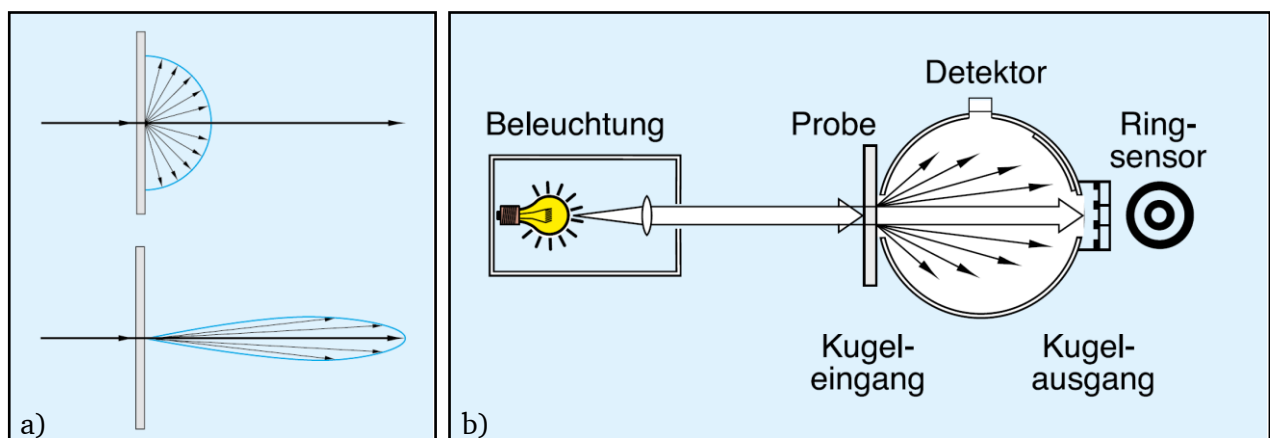


Abbildung 2.12 a) Unterschied zwischen Klein- und Weitwinkelstreuung; b) Schematischer Aufbau und Messprinzip eines Hazemeters.^[56]

Der Unterschied in der Erscheinung von Objekten mit hohen *Haze*- oder hohen *Clarity*-Werten wird in Abbildung 2.13 veranschaulicht. Filme, die nach der Prüfung einen hohen *Haze*-Wert besitzen, erscheinen milchig-trüb mit geringerem Kontrast. Im Fall von verschlechterten *Clarity*-Werten, werden Konturen deutlich verzerrt dargestellt und somit erscheint das Bild unscharf.^[56]

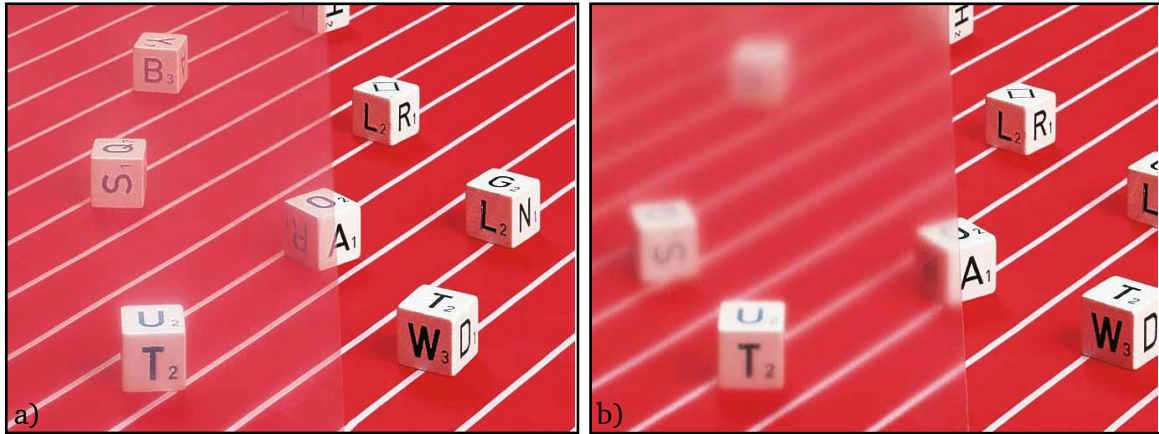


Abbildung 2.13 a) Grobwinkelstreuung (Haze/Trübung); b) Kleinwinkelstreuung (Clarity/Bildschärfe).^[56]

Ein vielversprechendes Verfahren zur Bestimmung von Mikroverkratzungen ist die in dieser Arbeit verwendete Martindale-Methode. Diese findet bereits Einsatz im Textilbereich^[57], bei Teppichen oder Bezügen, ist jedoch für Holzlacke noch nicht etabliert. Der Vorteil der Methode liegt darin, dass zum einen die untersuchte Fläche mit $15 \cdot 15$ cm deutlich größer als bei vergleichbaren Methoden wie dem Crockmeter-Test ist und zum anderen das Schleifbild durch die Überlagerung zweier Sinus-Wellen im Winkel von 90° diffuser erscheint (Abbildung 2.14b). Ein solches Martindale-Gerät wird in Abbildung 2.14a abgebildet. Dabei wird nach den Prüfparametern gemäß Tabelle 2.1 vorgegangen. Die Verfahren A und B unterscheiden sich durch das verwendete Schleifpad und der anliegenden Kraft. Verfahren A wird durch Glanzänderungen quantifiziert, während Verfahren B subjektiv nach Kratzbildern gemäß Abbildung 2.15 eingestuft wird.

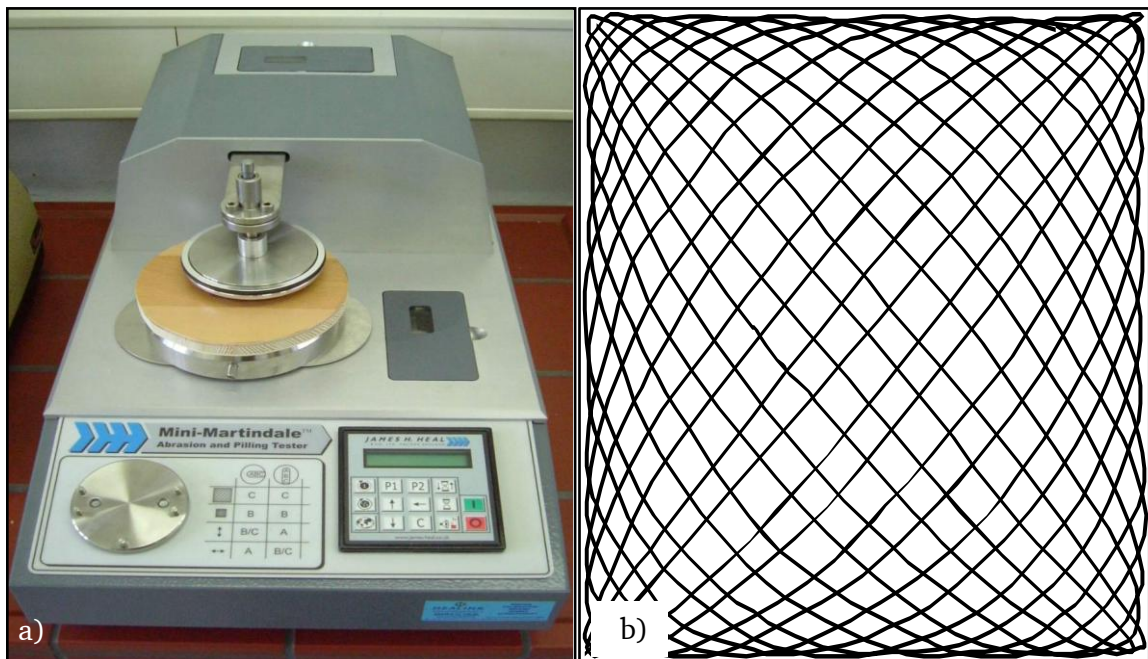


Abbildung 2.14 Martindale-Gerät und Lissajous-Figur.^[46]

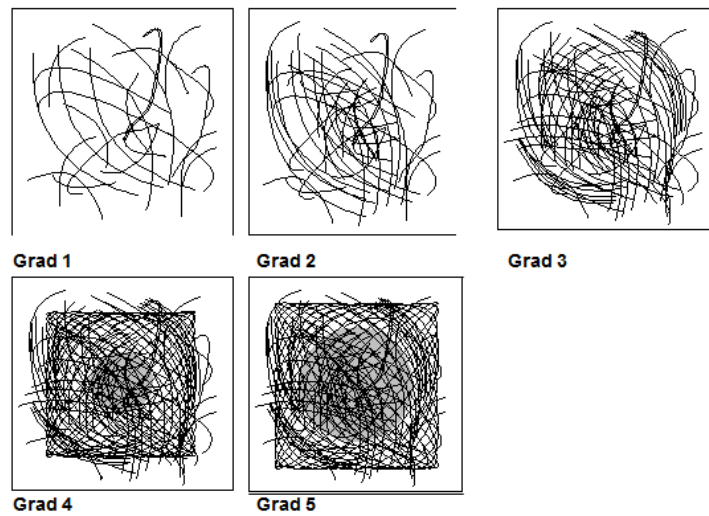


Abbildung 2.15 Definierte Kratzbilder mit hinterlegter Beschreibung zur visuellen Bewertung der Mikrokratzfestigkeit nach Verfahren B.

Tabelle 2.1 Verfahrensparameter beim Verfahren A und B mit dem Martindale-Gerät.

Parameter	Verfahren A	Verfahren B
Prüfmittel	SB 7447	SB 7440
Anpresskraft des Reibtellers	6 N	4 N
Geschwindigkeitsfaktor	1	1
Anzahl der Lissajous-Bewegungen	5	5
Auswertung über	Glanzänderung	Kratzbild gemäß Bewertungsschema

3 Ultrahydrophobe Oberflächen

Der Effekt der Ultrahydrophobie beschäftigt seit den ersten rasterelektronischen Studien von Barthlott aus dem Jahr 1976 die Forschergruppen der Grenzflächendesigner^[58] und soll in dieser Arbeit auf synthetische Polyurethanlacke zur Prävention von Mikroverkratzung durch Selbstreinigung übertragen werden. Da Verschmutzungen eine Ursache von zerkratzten Oberflächen sein können, sollen solche Verunreinigungen grundlegend vermieden werden, was demnach einer Beschädigung der Oberfläche vorbeugt. Durch Barthlotts Beschreibungen des Lotusblattes wurde erstmals eine Analogie der nano- und mikrometerskaligen Oberflächenstruktur zum makroskopischen Selbstreinigungseffekt der Pflanze geschlossen. Die Lotuspflanze ist allerdings nicht alleinige Nutzerin des Prinzips, sondern findet in der Tier- und Pflanzenwelt zahlreiche Gleichgesinnte, anhand derer der Effekt veranschaulicht werden soll. Abbildung 3.1 zeigt eine große Auswahl verschiedener Insekten deren Flügel hydrophob bis zu ultrahydrophob sind. Schnell zu erkennen ist, dass die Qualität des wasserabweisenden Effektes mit der Oberflächenrauigkeit einhergeht. Eine Erhöhung der Mikrorauigkeit sorgt für eine bessere Wasserabweisung, die mit Kontaktwinkeln bis zu 168° validiert werden können. Mit diesem Trick werden Verschmutzungen durch Pollen, Staub oder anderen organischen und anorganischen Partikeln durch Regen oder Morgentau von den Flügeln heruntergespült, um die Flügelflächen zu reinigen und den Oberflächenwiderstand zu reduzieren. Diese geordnete Unregelmäßigkeit der Oberfläche kann auf verschiedene Weisen erhalten werden. So sorgen die Formen wie überlappende Häutchen (162° - 168°), feine spezialisierte Härchen (54° - 156°), Dorne (30° - 151°) oder Fraktale (98° - 165°) für diese perfekte Mikrostruktur der Oberfläche wie in Abbildung 3.1.^[59]

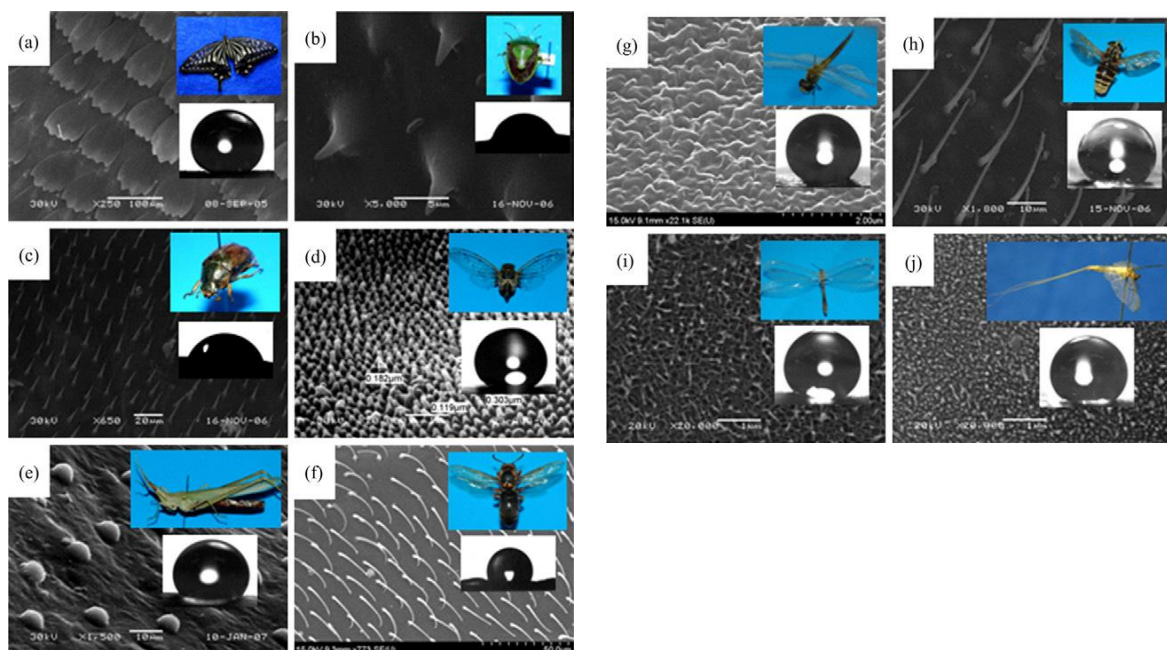


Abbildung 3.1 REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächenstrukturen von Insekten von hydrophil bis hydrophob.^[59]

Die Lotuspflanze zeigt eine ähnliche Oberflächenstruktur wie die gezeigten Insekten, jedoch erzeugt sie diese auf einem anderen Weg. Durch Aussonderung eines Wachses kristallisieren diese hydrophoben Moleküle auf der Blattepidermis zu kegelförmigen Auswüchsen, deren Oberfläche wiederum von kleineren Wachskolloiden übersät ist (Abbildung 3.2). Diese Methode taucht bei vielen Pflanzentypen auf und wurde umfassend von Botanikern untersucht und beschrieben.^[60,61,62,63]

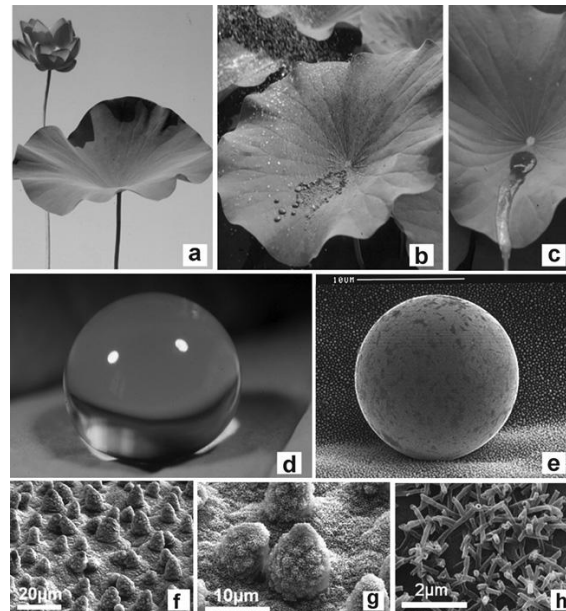


Abbildung 3.2 a) - c) Selbstreinigungseffekt einer mit Tonerde verschmutzten Lotuspflanze. d) und e) Aufnahmen des ultrahydrophoben Kontaktwinkels. f) – h) 0.5 bis 5 µm Wachskristalle auf der Oberfläche des Lotusblattes.^[63]

Dieser Strukturtyp ähnelt der Erscheinung einer Himbeere und wird oft mit dieser Morphologie beschrieben. Auf diesen speziellen Strukturtyp wird allerdings später detailliert eingegangen. Abbildung 3.2 zeigt außerdem den selbstreinigenden Effekt, dem Namensgeber des Lotus-Effekts®, dessen Patent auf das Jahr 1995 zurückgeht.^[64] Zu erkennen ist, dass die mit Tonerde verschmutzte Blattoberfläche mit einigen Wassertropfen vollständig abgespült werden kann. Durch die Strukturierung gleiten die Tropfen nicht, sondern rollen und nehmen die Schmutzpartikel auf, bis sie von der Blattseite heruntergetragen werden. Abbildung 3.3 illustriert den Zusammenhang der Mikrorauigkeit mit dem Reinigungseffekt.

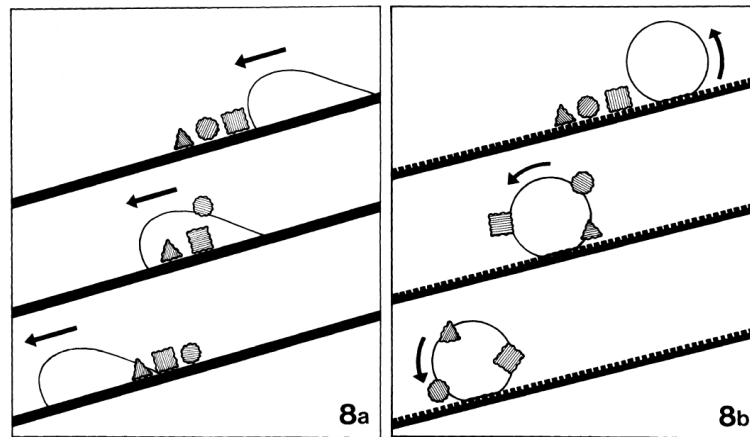


Abbildung 3.3 Prinzip des Lotus-Effekts auf einer rauen Oberfläche verglichen mit einer glatten Oberfläche.^[61]

Die Theorie hinter dem Phänomen – Das Young, Wenzel und Cassie-Baxter-Modell

Das Young-Modell betrachtet einen Tropfen auf einer glatten Oberfläche, der sich in einem Kräftegleichgewicht, welches durch die Oberflächenspannung (γ_{LV}) der Flüssigkeit und der Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit vorgegeben wird, befindet. Es existieren in diesem Zustand insgesamt drei Phasengrenzen (Abbildung 3.4). Die erste befindet sich zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit (γ_{SL}), die nächste zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase (γ_{LV}) und zuletzt zwischen dem Substrat und der Gasphase (γ_{SV}). Der Kontaktwinkel im Gleichgewicht θ_e wird nun durch den Winkel an der Drei-Phasen-Grenze beschrieben.^[65]

$$\cos \theta_e = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}}$$

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_e = \gamma_{SV}$$

Young-Gleichung^[66]

Das Young-Modell bezieht sich auf glatte und völlige plane Oberflächen. So ist der niedrigste Kontaktwinkel, der von einer Flüssigkeit eingenommen werden kann 0° und der höchste Winkel 120° . Dieser maximale Kontaktwinkel von 120° lässt sich beispielsweise bei Polytetrafluorethylen (PTFE) beobachten.^[65]

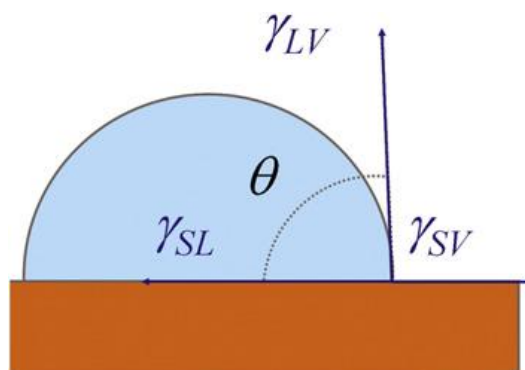


Abbildung 3.4 Kontaktwinkel im Young-Modell auf einer glatten Oberfläche.^[65]

Das Young-Modell kann allerdings die Kontaktwinkelphänomene über 120°, wie sie zum Beispiel bei der Lotuspflanze vorkommen, nicht erklären. Die Besonderheit liegt darin, dass nicht eine glatte und flache Grenzfläche vorliegt, sondern, wie bereits die rasterelektronmikroskopischen Aufnahmen zeigen, eine durch die natürliche Wachsschicht erzeugte äußerst raue Oberfläche betrachtet werden muss. Für solche Strukturen wurden zwei bedeutende erweiterte Modelle entwickelt. Das Wenzel-Modell^[67] und das Cassie-Baxter-Modell^[68]. Das Wenzel-Modell geht von einer penetrierenden Flüssigkeit aus, die die Zwischenräume der Oberfläche vollständig benetzt. Dabei kommt es zu einer Änderung des Kräftegleichgewichtes, da sich die Auflagefläche des Tropfens ändert. Ausgehend von der Young-Gleichung im Kräftegleichgewicht:

$$(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos \theta_e = 0$$

Wird diese durch die Rauigkeit r (>1) und der Änderung der Fläche ΔA im Wenzel-Modell erweitert. Siehe hierzu Abbildung 3.5.

$$r\Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A\gamma_{LV} \cos \theta_e = 0$$

Durch Umformen und Ersetzen durch die Young-Gleichung wird folgende Wenzel-Formel erhalten.

$$r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos \theta_e = 0$$

$$\cos \theta_e^W = r \cos \theta_e$$

Wenzel-Gleichung^[67]

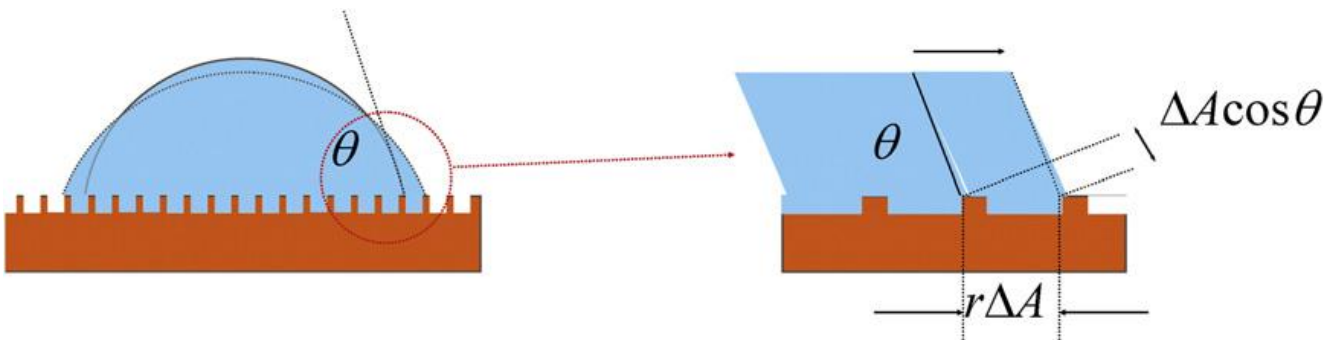


Abbildung 3.5 Kontaktwinkel im Wenzel-Modell auf einer rauhen Oberfläche.^[65]

Eine Alternative Erweiterung des Young-Modells ist das Cassie-Baxter-Modell^[68]. Hierbei wird nicht von einer vollständigen Benetzung des rauhen Substrates und dessen Kammern ausgegangen. Das Konzept hinter dem Modell ist, dass sich der Flüssigkeitstropfen nicht in die Hohlräume aufgrund von dort befindlichen Luftpoletern absetzen kann. Er schwebt folglich auf Luftpoletern und hat somit nur eine geringe Auflagefläche. Damit ändert sich die Oberfläche des Substrates ΔA nur um den Bruchteil f_s . Während der Rest der Fläche zwischen den Substratbrücken eine Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit ist und mit $(1-f_s) \Delta A$ beschrieben werden kann (Abbildung 3.6).^[65] Für die Umformung kann

erneut von der Young-Gleichung ausgegangen werden, durch Umformungen und der Vereinfachung durch die Young-Gleichung kann die Cassie-Baxter-Gleichung erhalten werden:

$$(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos \theta_e = 0$$

$$f_S \Delta A (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - f_S) \Delta A \gamma_{LV} + \Delta A \gamma_{LV} \cos \theta_e = 0$$

$$\cos \theta_e^{CB} = \frac{f_S (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} - (1 - f_S)$$

$$\cos \theta_e^{CB} = f_S \cos \theta_e - (1 - f_S)$$

Cassie-Baxter-Gleichung^[68]

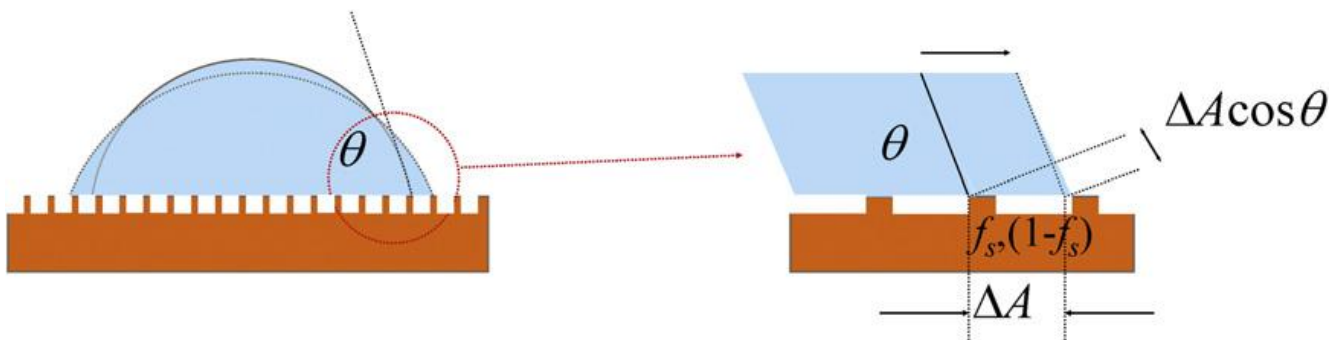


Abbildung 3.6 Kontaktwinkel im Cassie-Baxter-Modell auf einer rauen Oberfläche.^[65]

Für die Diskussion über Kontaktwinkel ist folgende Einteilung unentbehrlich: Allgemein wird bei Kontaktwinkeln kleiner 10° von einer vollständigen Benetzung des Substrates gesprochen. Der Tropfen spreizt sich also über die ihm angebotene Fläche. Bei Kontaktwinkeln zwischen 10° und 89° wird das Material als hydrophil bezeichnet. Ab einem Kontaktwinkel von 90° bis 149° gilt es als hydrophob und bei Winkeln von 150° und größer kann von einem ultra- oder superhydrophoben Substrat ausgegangen werde. Abbildung 3.7 fasst die Daten nochmals zusammen und illustriert den Effekt der Oberfläche auf den resultierenden Kontaktwinkel.

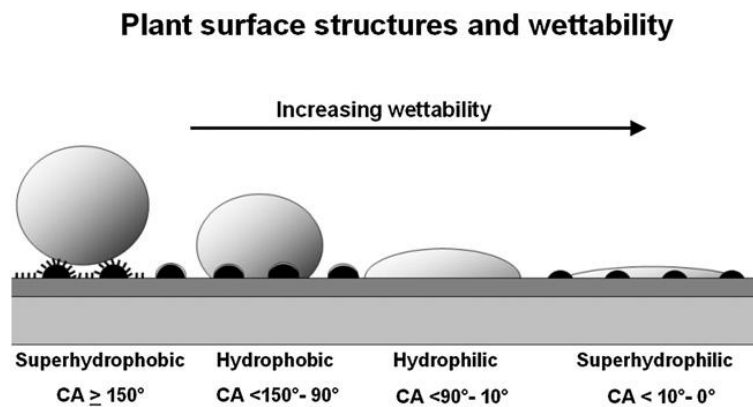


Abbildung 3.7 Die vier Klassen der Kontaktwinkel.^[63]

Nach dem Vorbild des Lotusblatts existieren zahlreiche Möglichkeiten, synthetische nano- und mikroskalig strukturierte Oberflächen herzustellen. Die vielversprechendsten und dem Vorbild der Natur am nahestehendsten darunter ist der Himbeerstrukturtyp. Diese Morphologie wiederum kann durch unterschiedliche Materialien und Mechanismen realisiert werden. In folgender *Layer-by-Layer-Assembling* Methode^[69] (Abbildung 3.8) wird eine SiO₂-Glas Oberfläche mit einer 1 Vol%igen 3-Aminopropyldiethoxymethylsilanlösung für 30 min funktionalisiert und im Anschluss durch 0.1 M Salzsäure positiv geladen. Durch 30 minütiges Dippen werden die kommerziell verfügbaren 500 nm SiO₂-Partikel mittels elektrostatischer Wechselwirkung auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird eine zweite Schicht aus 3-Aminopropyldiethoxymethylsilan auf die anhaftenden Partikel aufgetragen und erneut über elektrostatische Wechselwirkungen 35 nm große SiO₂-Partikel angehaftet. Als Resultat werden hohe Dekor-Partikeldichten auf den Kernpartikeln erhalten. Die hergestellten Substrate müssen allerdings noch eine Stunde bei 500 °C getempert werden und mit einer 1 Gew.-% Dodecyltrichlorsilan-Lösung für 30 min fertiggestellt werden. Mit dieser interessanten Methode können Kontaktwinkel bis zu 168° erhalten werden, was einem sehr hohen Wert der Ultrahydrophobie entspricht. Die Herstellungsmethoden beinhalten jedoch hohe Temperaturen, was für organische Substrate, wie Holz und Papier, ein Ausschlusskriterium darstellt.

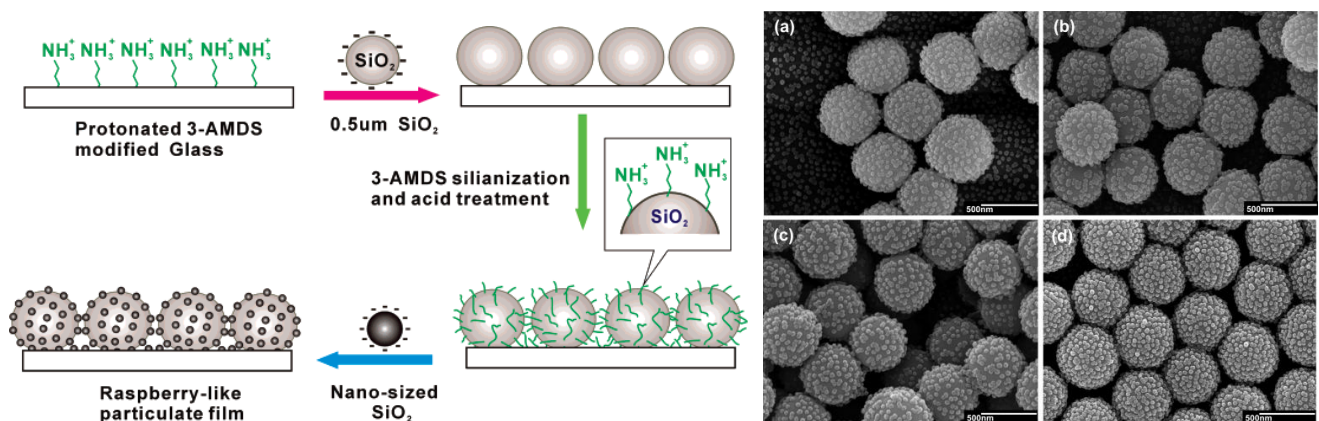


Abbildung 3.8 Silika-Partikel mit Himbeermorphologie erzeugt durch elektrostatische Anordnung zwischen Kern und Dekor (links). REM-Aufnahmen der Partikel (rechts).^[69]

Eine alternative Methode zur Erzeugung von Himbeer-SiO₂-Partikeln wurde von With et al.^[70,71] angewandt. Dabei wird auf elektrostatische Wechselwirkungen verzichtet und auf die Kupplungsreaktion von Epoxy- und Amin-Gruppen zurückgegriffen (Abbildung 3.8). Diese Methode wird auch von den Vorgängerarbeiten von Viel^[72] und Schrautzer^[73] verwendet, deren Forschungen Grundlage für das Kapitel dieser Arbeit sind. Sowohl Dekor, als auch Kernpartikel werden in einem klassischen Stöber Prozess synthetisiert. Dabei werden die 70 nm Dekorpartikel in diesem Beispiel mit Amino-Gruppen und die 700 nm Kernpartikel mit Epoxy-Gruppen versehen. Nachdem die beiden Partikelsorten mitein-

ander gekuppelt wurden, werden diese als ethanolische Dispersion auf ein aushärtendes Epoxidharz aufgetropft^[71] oder durch *Spincoaten*^[70] aufgebracht und bei 75 °C getempert. Ungebundene Partikel werden abgespült und die auf der Oberfläche verbleibenden SiO₂-Himbeer-Partikel mit Polydimethylsiloxan hydrophobisiert. Als Spitzenwerte werden Kontaktwinkel bis zu 165° erreicht, was ebenso einer ultrahydrophoben Oberfläche entspricht. Hierbei konnte auch gezeigt werden, dass die Modifikation von Oberflächen, in diesem Fall durch ein Epoxidharz als Substrat, ohne erhöhte Temperaturen auskommt.

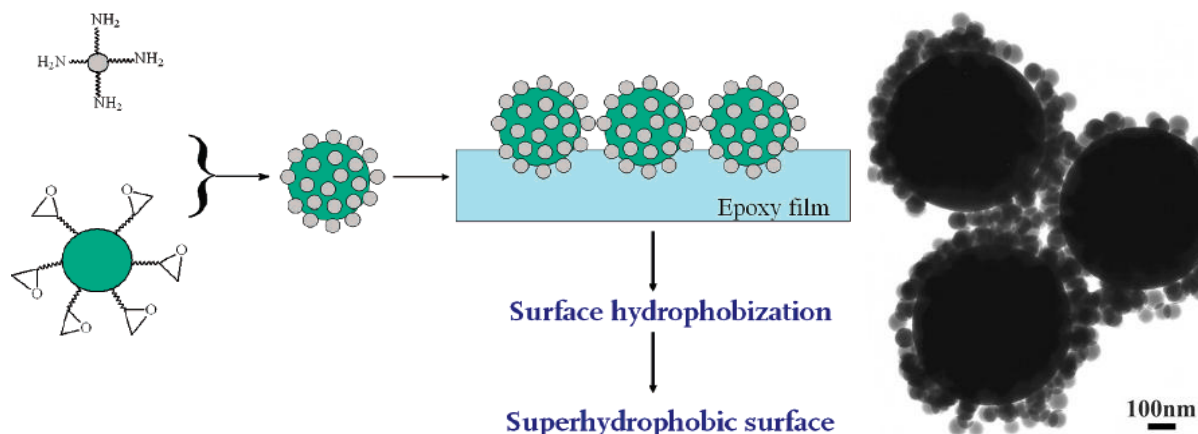


Abbildung 3.9 Silika-Partikel mit Himbeermorphologie erzeugt durch Kupplung zwischen Amino- und Epoxy-Gruppen (links). TEM-Aufnahmen der Partikel (rechts).^[71]

Die Verwendung von Silika als Basis von Partikeln mit Himbeermorphologie ist allerdings nicht zwingend notwendig. Ähnliche Strukturen können durch SiO₂-Polystyrol-Hybridpartikel^[74] oder auf reiner Acrylatbasis^[75] erzeugt werden. In letzterem Fall wird eine Kern-Schale-Morphologie zur Erzeugung der Oberflächenrauigkeit verwendet. In einer Emulsionspolymerisation werden Kerne aus einem Copolymer aus Methylmethacrylat, Methylacrylsäure und Butylacrylat radikalisch mit Kaliumpersulfat synthetisiert. Diese Kerne werden mit 1H-Benzotriazol, einem Korrosionsschutzmittel, beladen und mit einer Schicht des Copolymers eingekapselt. Die abschließende Schale wird während eines sukzessiven Steigerns des pH-Wertes auf 10 aus Polystyrol hergestellt (Abbildung 3.10). Erst durch die Erhöhung des pH-Wertes werden Himbeerstrukturen erhalten. Nach dem Einbringen in einen Polyurethan-Lack werden ohne weitere Hydrophobisierung allerdings nur Kontaktwinkel bis zu 122° erhalten, was dem Kriterium der Ultrahydrophobie nicht entspricht und damit lediglich als hydrophob eingestuft werden kann. Als nachteilig an der gewählten Methode erweist sich, dass durch die Wahl von Polystyrol als Schalenmaterial keinerlei Angriffsstellen für eine nachträgliche Behandlung mit Hydrophobisierungsreagenzien^[72,69,70,71,73,76] vorhanden sind. Eine Verbesserung der wasserabweisenden Eigenschaft ist damit ausgeschlossen.

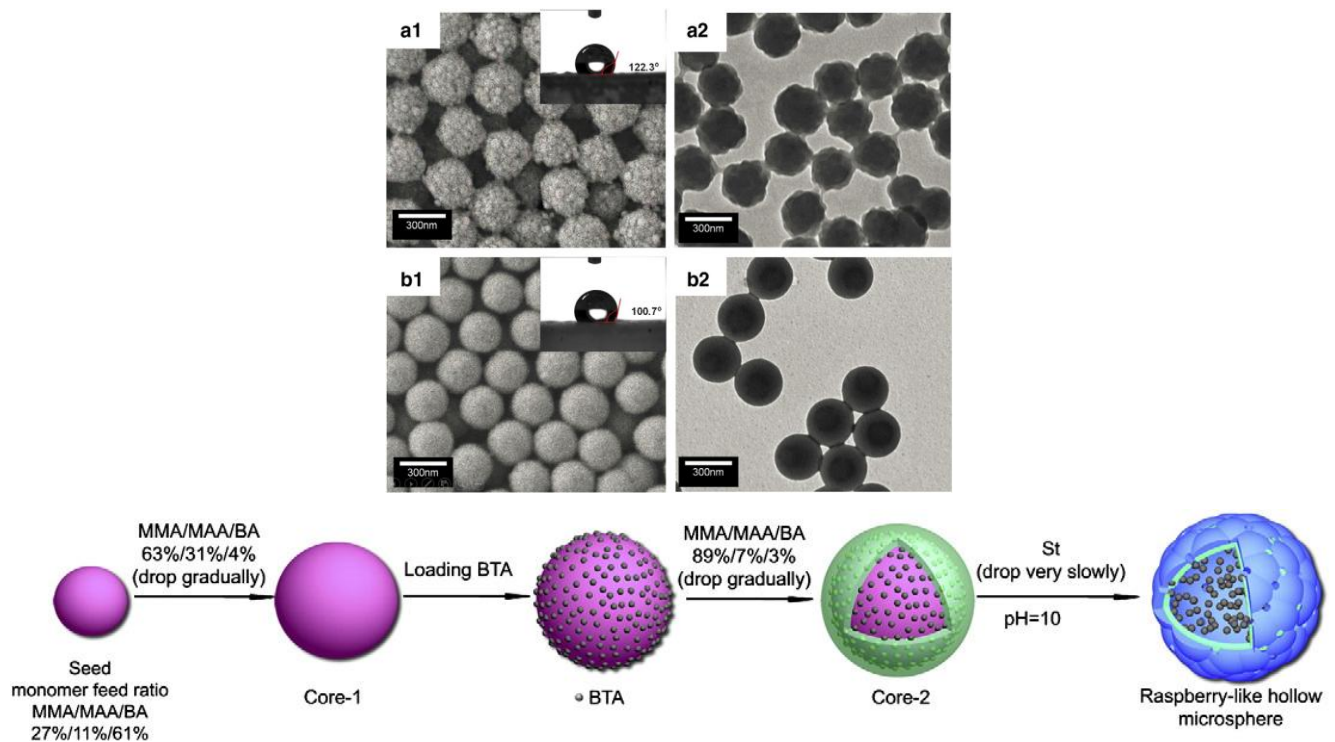


Abbildung 3.10 Syntheschema von polymeren Himbeerpartikeln via Emulsionspolymerisation (unten). REM-Aufnahmen der Kunststoffpartikel mit Himbeerstruktur (oben).^[75]

Für ultrahydrophobe Lacke auf wässriger oder Lösungsmittelbasis, kommen fluoriierte Polyurethane^[77], Copolymere aus fluoriierten Alkoholen^[78] oder fluoriierte Acrylate^[79] zum Einsatz. Weiterhin findet in der Industrie eine Immobilisierung von Triblock-Copolymeren auf Silika-Partikeln zur Steigerung der Hydrophobie statt. Hierbei bestehen die Triblocke beispielsweise aus Acrylsäure (hydrophil), Styrol (hydrophob) und einem Linkerblock aus Glycidylmethacrylat.^[80]

Eine andere gängige patentierte Methode ist das Air-Brush-Verfahren. In diesem wird ein Kohlefaser-vlies mit einer isopropanolischen Lösung aus Hexachloroplatinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Nafion[®], ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen, besprüht und elektrochemisch zu Platin zersetzt. Dabei entstehen 2 nm große Nanopartikel. Der somit erhaltene Kontaktwinkel beträgt 163° .^[81] Ultrahydrophobe strukturierte Oberflächen lassen sich auch durch destruktive Verfahren herstellen. So werden Aluminiumbleche mit Natronlauge und Salpetersäure vorbehandelt, um im Anschluss entweder durch Einwirkung von gepulsten KrF-Excimerlaser-Strahlen^[82] (248 nm) oder durch elektrochemisches Abscheiden von Aluminium mit einer Nachbehandlung aus fluoriierten Verbindungen^[83] hydrophobisiert zu werden. Neben den Methoden des Templatings^[84], Thermoschrumpfens^[85], Gasphasenabscheidung^[86] und durch Selbstanordnung von Kolloiden^[87] soll im Folgenden noch auf Beispiele der Lithographie eingegangen werden. Diese dienen oftmals aufgrund der außerordentlich präzisen Oberflächenstrukturierung zur Kontrolle von theoretischen Modellen. Allgemein können solche Nanostrukturen durch verschiedene Strahlungen, wie UV-, Röntgen-, Elektronen-, Laser- oder Partikelstrahlen erzeugt werden.^[88] Die allgemeine Prozedur basiert immer auf einer Maske, die einen Teil der Fläche des Substra-

tes abdeckt. Durch Einwirken von Strahlung wird das Substrat nur an den von der Maske unbedeckten Stellen ausgehärtet (UV-Härtung) oder abgetragen (Laserablation). Es wird folglich entweder ein Negativ oder ein Positiv der Maske auf dem Substrat abgebildet. In dem Zusammenschnitt von Shirtcliff et al.^[88] in Abbildung 3.12 sind eine breite Vielfalt an Morphologien dargestellt. In a) sind Türme und b) eingekerbte Pfosten zu sehen. McCarthy et al.^[89] verwendeten dafür Siliziumwafer als Substrat, die sie durch reaktives Plasmaätzen durch eine Maske abtrugen. Die so erhaltenen Formen wurden im Anschluss nacheinander mit Sauerstoffplasma, einer wässrigen Lösung aus Ammoniak und Wasserstoffperoxid und zuletzt mit einer wässrigen schwefelsäurehaltigen Wasserstoffperoxidlösung gereinigt. Nachdem das lithographierte Substrat bei 120 °C getrocknet wurde, wurde es mit verschiedenen hydrophoben Silanen über eine Gasphasenabscheidung modifiziert. Diese sind unter anderem Dimethyldichlorsilan oder n-Octyldimethylchlorsilan. Erst nach diesem Schritt werden Kontaktwinkel von deutlich über 150° erhalten. Die Würfelstrukturen in c) wurden durch Laserschneiden mit Hilfe einer speziellen *Dicing machine*^[90] und in d) durch Plasmaätzen^[91] hergestellt. Im Anschluss wurden sie mit hydrophoben Silanen modifiziert. Choi et al.^[92] erweitern die Methode des Reaktivplasmaätzens durch eine anschließende thermische Oxidation des Siliziums mit anschließendem Entfernen der entstandenen Oxidschicht. So werden nanoskalige Siliziumtürme erhalten (Abbildung 3.12e)). Die Beispiele f) und g) konnten durch Laserablation eines photoresistenten Lacks erhalten werden, dabei wird der Lack durch Bestrahlung über eine Maske quervernetzt (Abbildung 3.11). Nicht vernetzte Stellen können anschließend mit Laserstrahlen herausgeätzt werden.^[93,94]

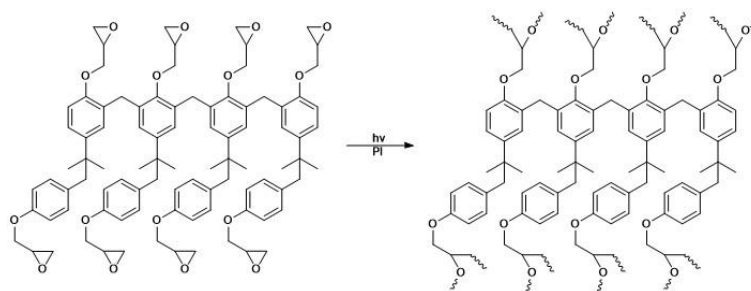


Abbildung 3.11 UV-vernetzender SU8-Lack der Firma MicroChem.

Gao et al.^[86] dagegen verwenden nicht nur eine Methode zur Oberflächenstrukturierung. Zunächst beginnen sie ihren Prozess mit einem Siliziumwafer, der eine 500 nm dünne Siliziumdioxidschicht besitzt. Im Anschluss wird ein Raster durch Photolithographie eingebrannt und durch Reaktivplasma in die Tiefe gezogen. Das auf der Oberfläche verbliebene SiO₂ schützt die Säulen während der Plasmabehandlung, so dass nach Kalilaugeätzen und anschließender Flusssäurebehandlung die Struktur in Abbildung 3.12h) resultiert. Um zu Struktur i) zu gelangen werden die Inseln aus h) mit einer dünnen Goldschicht überzogen, um danach Siliziumdrähte durch Gasphasenabscheidung darauf aufwachsen zu lassen.^[86]

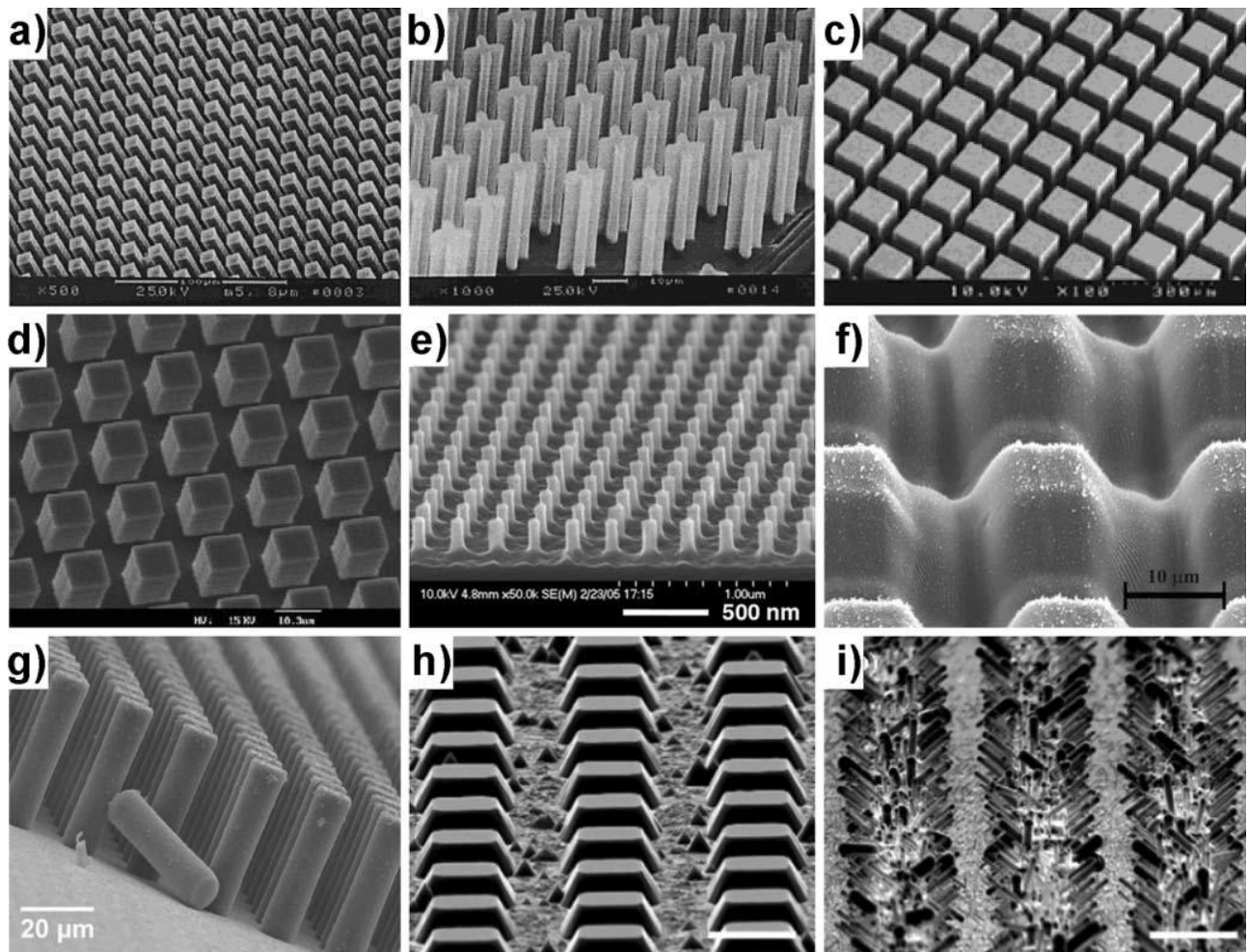


Abbildung 3.12 Morphologien^[88]: a) Türme^[89]; b) Eingekerbte Pfosten^[89]; c) Würfelschnitte^[90]; d) Photolithographische Türme^[91]; e) Nano-Türme^[92]; f) Laserablativ-SU8 Oberfläche^[93]; g) Laserablativ-SU8 Säulen^[94]; h) Siliziuminseln und i) Siliziumnanodrähte auf Siliziuminseln^[86].

Es ist leicht zu erkennen, dass zahlreiche Methoden zur Oberflächenstrukturierung existieren. Die meisten hier genannten Verfahren haben jedoch entscheidende praktische Nachteile. Sie benötigen teilweise sehr kostspielige Materialien, wie zum Beispiel Kohlenstoffnanoröhren^[95], sie können entweder nur auf speziellen Substraten, wie beispielsweise Glas^[69] oder Silizium^[69,86,89,90,91,92,93,94], appliziert werden oder die Methode erweist sich als so kompliziert, dass sie nur auf einige Quadratzentimeter angewandt werden kann. Die in der Pflanzenwelt auftauchenden Wachse werden stetig neu gebildet, um sich gegen den natürlichen Abrieb zu schützen. Dieses Verhalten kann von einem künstlichen System nicht erwartet werden, so dass die funktionsgebenden Nanopartikel an der Oberfläche angebunden werden müssen, da nach Beschädigung der Oberfläche ein Verlust der Funktion erfolgt. In dem Folgenden Kapitel wird ein Syntheseweg vorgestellt, der die hervorragende Applizierbarkeit eines Polyurethanlacks mit dem Konzept der Ultrahydrophobie durch hydrophobisierte Silika-Partikel mit Himbeermorphologie vereint. Dabei sollen die Himbeer-Partikel mit der Polyurethanmatrix chemisch verbunden werden.

4 Mechanismen der Selbstheilung

Die zuvor vorgestellten Modelle zur Verbesserung der Mikrokratzfestigkeit beugen einer potentiellen Beschädigung der Oberfläche vor. Falls trotz umfangreicher Prävention allerdings eine Verkratzung der Oberfläche eingetreten ist, könnten Selbstheilungsmechanismen für eine Reparatur der Fehlstelle sorgen. Auch für dieses Konzept dient die Natur als Ideengeber und Vorbild. Das Beschädigen eines lebenden organischen Materials wie beispielsweise das Anschlagen der Rinde eines Baumes oder Verwundungen der Haut führen zu einer automatischen Reaktion des Organismus. Im Falle des Baums werden harzführende Gefäße beschädigt und das eingelagerte Harz tritt aus. So wird die verletzte Stelle durch das eintrocknende Harz verklebt, um sich so vor Schädlingen oder anderen Umwelteinflüssen zu schützen.^[96,97] Die Übertragung solcher intrinsischer Reparaturmechanismen auf polymere Werkstoffe steht im Fokus vieler Arbeitsgruppen, wie folgend erörtert, und würde die Lebensdauer solcher Materialien deutlich verlängern. Potentielle Anwendungsfelder für selbstregenerierende Stoffe wären beispielsweise Klebestellen von elektronischen Bauteilen, Dämpfungsbauteile oder das Recycling von Harzverschnitten. Im Fall der vorliegenden Arbeit soll eine Methode zur Selbstheilung von Verkratzungen auf Polyurethane übertragen werden und so Beschädigungen des Lackfilms eigenständig kurieren. Das grundlegende Themengebiet der Selbstheilung umfasst bereits eine Vielzahl von unterschiedlichsten Wirkungsmechanismen. Allen gemeinsam ist die Absicht ein beschädigtes Material, dies kann durch interne oder externe Belastungen wie Spannungsrisse oder mechanischen Beanspruchung hervorgerufen werden, zu kurieren. Dabei sollen die ursprünglichen mechanischen Eigenschaften des Materials wiederhergestellt werden. Die meisten Mechanismen sind entweder auf einen externen Stimulus wie Temperatur^[98,99,100,101,100,102], Druck^[103,101], UV-Strahlung^[104,105] oder der Anwesenheit eines Monomers oder Katalysators^[106] angewiesen. Nicht alle der literaturbekannten selbstheilenden Polymere sind unbegrenzt wiederherstellbar^[106,107], sie verbrauchen sich selbst über die Anwendungsperioden. Die Anfänge des Themas liegen in 2001, als erstmals ein selbstheilendes Material von S. R. White et al. veröffentlicht wurde. Hierbei wurden 200 μm große mit Dicyclopentadien gefüllte Poly(harnstoffformaldehyd) Mikrokapseln hergestellt^[106] (Abbildung 4.1) und in ein kommerzielles Epoxidharz eingerührt. Das Harz wurde mit 2.5 Gew.-% eines Grubbs-Katalysators und insgesamt 10.0 Gew.-% der monomer beladenen Mikrokapseln versehen.^[108] Die vom Katalysator getrennten Monomerkapseln liegen fein verteilt im vernetzten Polymer vor. Infolge von mechanischen Belastungen treten Risse auf, die sich solange durch das Material hindurchziehen bis sie auf eine Mikrokapsel treffen und diese aufreißen. Das Beschädigen der Kapsel wiederum sorgt für eine Freisetzung des Monomers Dicyclopentadien, was durch die herrschenden Kapillarkräfte in den Riss hineingesaugt wird. Abbildung 4.1 veranschaulicht das Verhalten des hier angefärbten Monomers. Nun tritt das Dicyclopentadien mit dem im Harz gelösten Grubbs-Katalysator in Kontakt und löst eine ringöffnende Polymerisation aus. Der Riss wird folglich von dem entstehenden Polymer ausgefüllt (Abbildung 4.1).

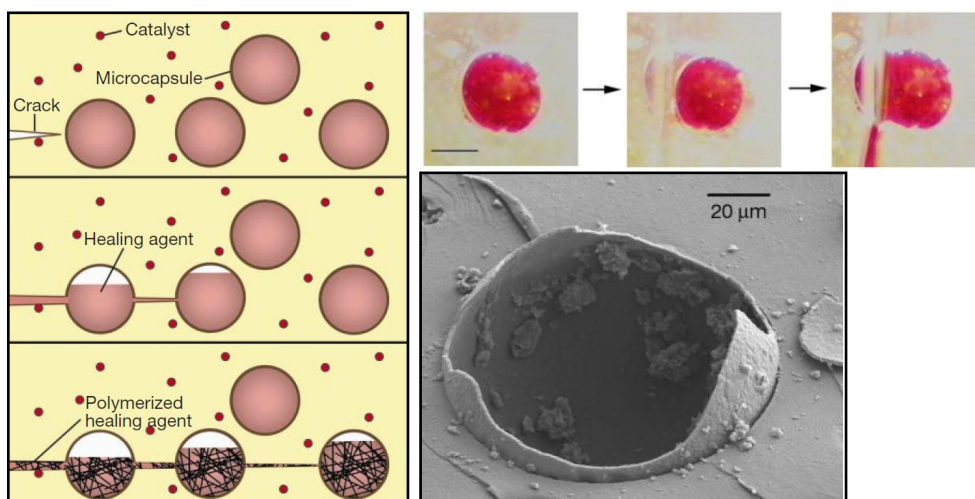


Abbildung 4.1 Pionierarbeit zur Selbstheilung von Kunststoffen mit Hilfe eingebetteter Monomerkapseln.^[106]

Unzählige Varianten haben sich bereits basierend auf diesem System weiterentwickelt.^[109,110,111,112] Nachteilig an der Methode ist, dass die Selbstheilung nicht direkt von dem Material ausgeht, sondern von der dispergierten Monomerkomponente im Harz. Desweiteren wird der Riss nur gefüllt, während die Füllung chemisch nicht mit dem Bulk-Material reagiert oder anbindet. Ab einem gewissen Punkt wird das Monomer vollständig aufgebraucht werden. Außerdem können nur interne kleinere Risse ausgebessert werden. Ein klarer Schnitt durch den Formkörper wäre mit dem gewählten System irreparabel.

Ein anderer verbreiteter Ansatz ist das Ausnutzen von Wasserstoffbrückenbindungen in Supramolekularen Verbindungen.^[113,114,115,116] Leibler et al.^[107] beispielsweise konstruierten aus einfachen Mitteln ein supramolekulares Netzwerk, was durch ditopische und tritopische Moleküle fixiert wird. Diese kleineren Moleküle sind im Verbund dazu fähig eine gummiartige übergeordnete Struktur auszubilden. Hierzu wird ein Überschuss aus Triethylendiamin mit Fettsäuren zur Reaktion gebracht. Im Anschluss werden durch die Zugabe von Harnstoff zahlreiche Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren eingefügt (Abbildung 4.2).

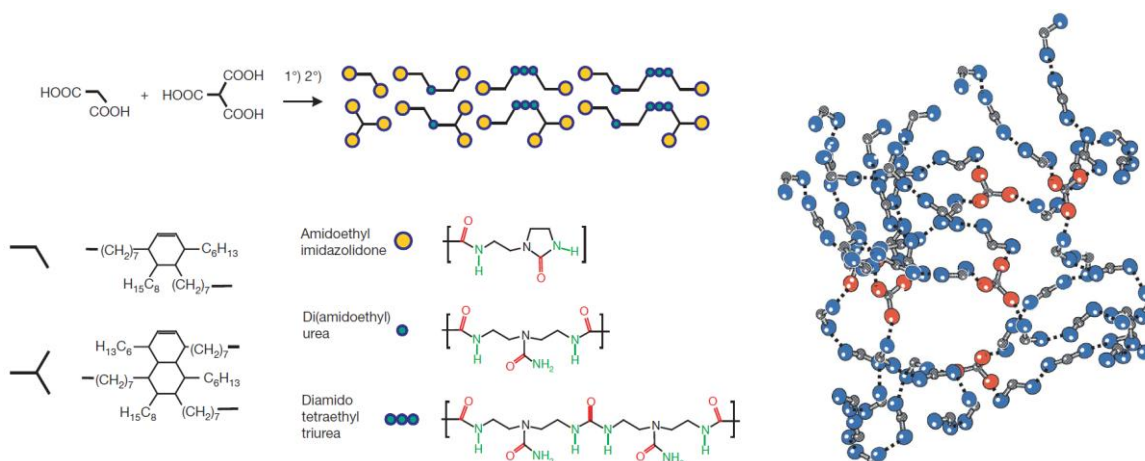


Abbildung 4.2 Aufbau eines supramolekularen Netzwerks basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen.^[107]

Das Netzwerk ist kein starres Gerüst aus Molekülen, es findet fortwährend die Neubildung und Umorientierung von Wasserstoffbrückenbindungen statt. Darin beruht auch die Fähigkeit zur Selbstheilung. Nach einer mechanischen Belastung des Materials werden so kleinere Beschädigungen wiederhergestellt. Problematisch an der gewählten Methode erweist sich, dass der Effekt als Resultat des Netzwerkes entsteht. Werden Polymerketten oder die Verlinker-Moleküle zerrissen, nimmt der Effekt über die Zeit der Beanspruchung ab. So wird der Zeitpunkt, an dem das Material versagt, lediglich heraus gezögert.

Abhilfe schafft das Verfahren, die zur Selbstheilung befähigten Gruppen in das Polymerrückgrat einzubauen. Auf die unterschiedlichen Methoden soll in den folgenden Beispielen eingegangen werden. So können mit der klassischen Diels-Alder Reaktion eine breite Vielfalt an vernetzten Polymeren hergestellt werden.^[98,99,100,101] Das Grundprinzip der $[4\pi+2\pi]$ Cycloaddition zwischen einem Dien und einem Dienophil liegt allen Verbindungen dieser Klasse zu Grunde. Zwei klassische Komponenten sind Furan und Maleimid (Abbildung 4.3).^[100,102] Die Herstellung eines solchen Materials gestaltet sich äußerst simpel. Bringt man die sternförmigen Monomere aus Abbildung 4.3 zusammen und temperiert sie für drei Stunden bei 75 °C so wird unten dargestelltes Polymer erhalten. Bei der Wahl der Reaktionstemperatur ist dringend darauf zu achten, dass diese unterhalb der Retro-Diels-Alder Temperatur liegt. Diese ist jedoch für jedes System charakteristisch.

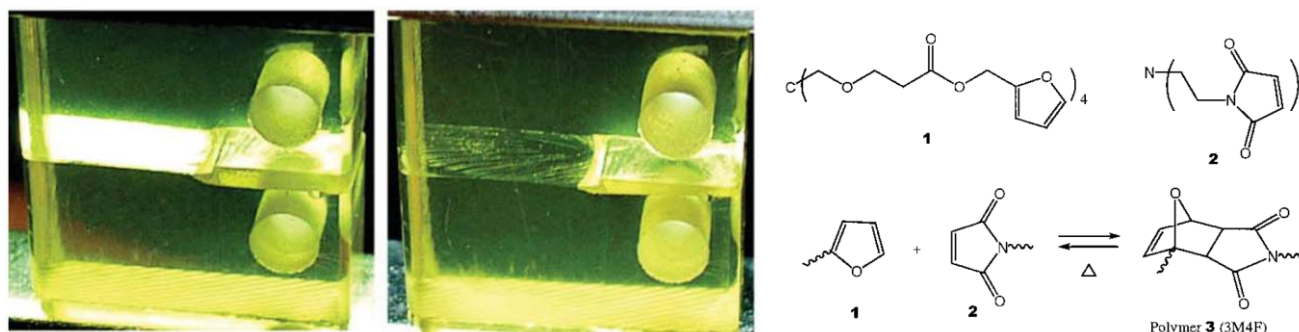


Abbildung 4.3 Temperaturinduzierte Selbstheilung durch Diels-Alder-Cycloaddition eines Polymerblocks.^[101]

In dem hier illustrierten Beispiel wird der Prüfkörper durch mechanische Belastung mittig auseinandergerissen (Abbildung 4.3). Nach einer Wärmebehandlung mit 120 °C erscheint die Probe wieder zusammengewachsen und homogen (Abbildung 4.3).^[101] Durch das Überschreiten der Retro-Diels-Alder Temperatur werden die Vernetzungspunkte gesprengt und das Material erweicht beziehungsweise fließt erneut zusammen. Erst beim Unterschreiten dieser charakteristischen Temperatur können sich neue kovalente Bindungen zwischen den Furanen und Maleimiden der vorübergehend abgebauten Polymerketten knüpfen. Der Vorteil des Systems liegt in der Einfachheit. Es werden keinerlei Katalysatoren, Monomere oder Kapseln benötigt. Weiterhin findet eine Reparatur des Polymers durch die Neuknüpfung von Bindungen zwischen den einzelnen Polymerketten statt. Lediglich einen gravierenden

Nachteil besitzt die Methode. Mechanisch hohen Anforderungen ausgesetzte Formteile, wie zum Beispiel Stoßdämpfer im Automobilsektor, müssen zunächst ausgebaut, getempert und wieder eingesetzt werden, da die Temperaturschwelle der Retro-Diels-Alder-Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen stattfindet. Sie benötigen also einen externen Temperaturstimulus.

Neue Bemühungen im Themenfeld der Selbstheilung sind autonome oder durch schwache Stimuli induzierbare Selbstheilungsmechanismen.^[104] Dabei liegt der Fokus wegen einer energetisch niedrigen reversiblen Dissoziation auf schwefelhaltigen funktionellen Gruppen. Die ersten Konzepte von Matyjaszewski et al. befassen sich mit Trithiocarbonaten^[117,105] (Abbildung 4.4) und beruhen auf einer *addition-fragmentation chain transfer reaction* (RAFT), deren regenerative Fähigkeiten durch den thermischen Zerfall des Initiators Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Anwesenheit eines Katalysator-Ligand-Systems (Cu^{I} /Ligand) hervorgerufen werden. Dabei werden Kohlenstoff-Radikale als Zwischenprodukt gebildet, weshalb das Konzept nur unter Inertgasatmosphäre tragbar ist.^[105] Die Neuorientierung der Polymerketten ist dynamisch und findet an den eingebauten Trithiocarbonat-Gruppen statt, so dass Schnittstellen und andere Beschädigungen zusammenwachsen können.

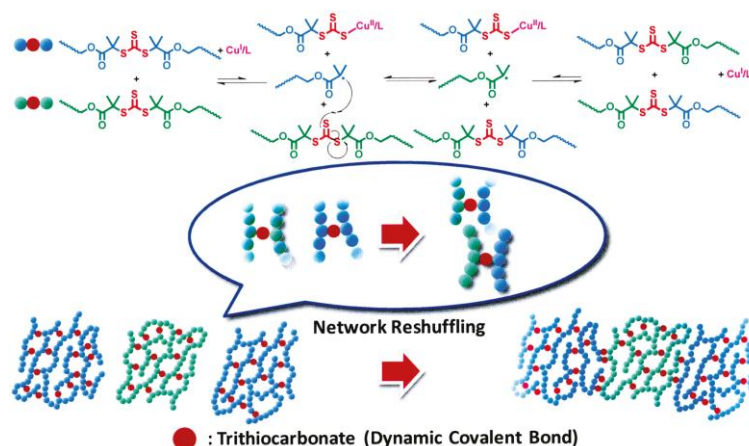


Abbildung 4.4 Selbstheilungsmechanismus basierend auf der Neuorientierung von Thiocarbonaten.^[105]

Matyjaszewski et al. verbesserte die Idee, indem er nicht auf Trithiocarbonate sondern auf Thiuramdisulfide zurückgriff. Diese eingebaut in ein Polymerrückgrat neigen bereits bei der Bestrahlung von einer Schreibtischlampe ohne Inertgasatmosphäre zur Neuorientierung der Polymerketten (Abbildung 4.5).^[104] Durch die Thiuramdisulfide wurde die Dissoziationsenergie soweit heruntergesetzt, dass ein schwacher externer Lichtstimulus ausreicht, um die Neubildung von chemischen Bindungen zu induzieren. Abbildung 4.5 demonstriert eindrucksvoll anhand eines Formkörpers das Zusammenwachsen nach einem Schnitt. Eine Nahtstelle ist nach der UV-Behandlung nicht mehr zu erkennen.

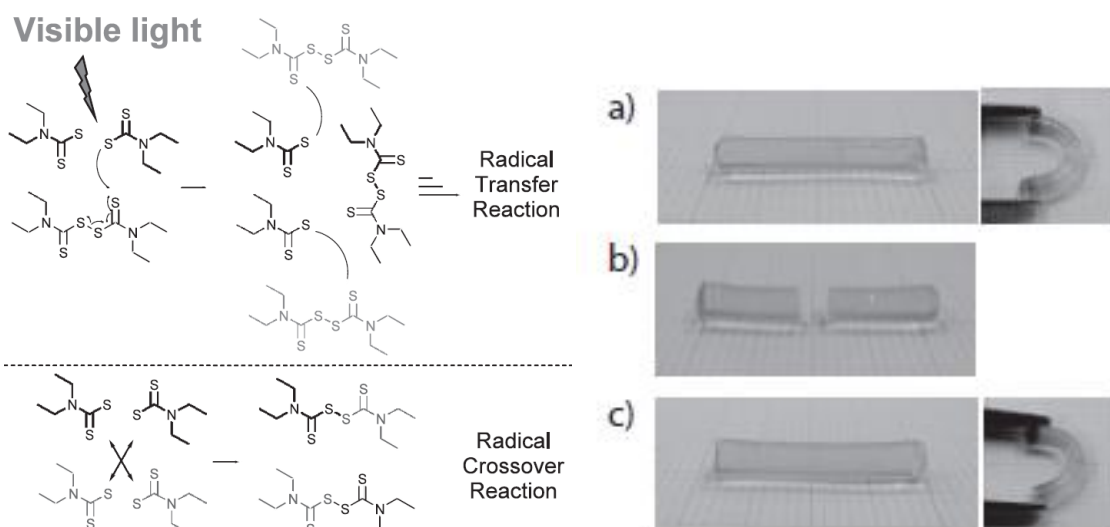


Abbildung 4.5 Strahlungsinduzierter Selbstheilungsmechanismus ausgehend von Thiuramdisulfiden.^[104]

Durch die Verwendung von alkyli-schen^[118] oder aromatischen^[103,96] Dithiolen kann ein ähnlicher Effekt bei moderaten Temperaturen unter Lufteinwirkung erzielt werden. Im letzteren Fall findet eine Disulfidmetathese statt, deren Aktivierung keinerlei Katalysatoren benötigt und bereits bei Raumtemperatur abläuft. Odriozola et al. konnten anhand eines Gummis aus Isophorondiisocyanat, 4-Dithiodianilin und Polypropylenglykol eindrucksvoll demonstrieren, wie durch Disulfidmetathese die Eigenschaften eines durchgetrennten Formkörpers wiederhergestellt werden (Abbildung 4.6).^[103] Dabei beruht die Regeneration allein auf dem Einbau von aromatischen Disulfiden, da das System umfassend vernetzt ist und durch thermische Behandlung nicht aufschmelzen oder ineinander fließen kann.

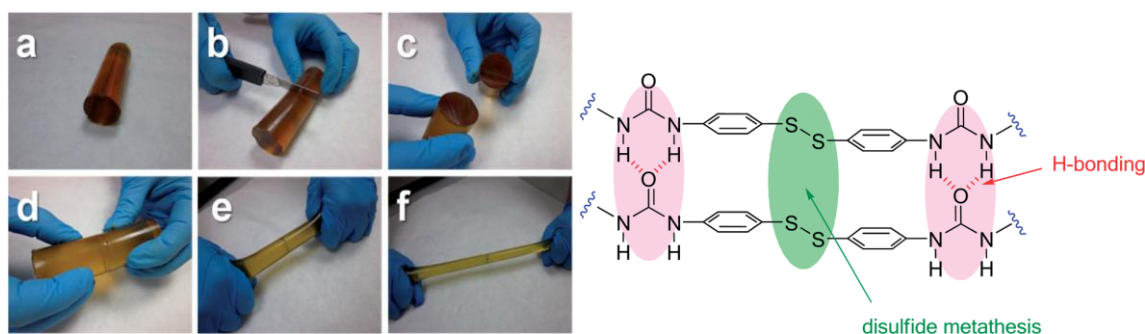


Abbildung 4.6 Disulfidmetathese-Mechanismus zur Selbstheilung von stark vernetzten Polyurethanen.^[103]

Das Materialsystem basierend auf 4-Dithiodianilin eignet sich hervorragend für eine Übertragung auf wässrige Polyurethandispersionen. Durch die beiden Aminogruppen kann es als Kettenverlängerer oder bereits im Präpolymersschritt als „Diol“ eingesetzt werden. Die niedrige Aktivierungsenergie der aromatischen Disulfidmetathese erweist sich ebenso als äußerst praktikabel, da kein zusätzlicher externer Stimulus benötigt wird. Desweiteren kann dieser Mechanismus bis zu Materialversagen durch Dauerbeanspruchung erhalten werden, da keine verbrauchbaren Komponenten benötigt werden.

5 Motivation und Zielsetzung

Wässrige Polyurethanlacke haben sich seit der Verordnung zur „Beschränkung des Inverkehrbringens lösemittelhaltiger Farben und Lacke“ von 2004 aufgrund gesetzlichen Drucks als potentielle Alternativen zu lösemittelbasierten Lacksystemen entwickelt.^[4] Diese modernen und umweltfreundlichen PU-Lacke stehen jedoch noch am Anfang ihrer Entwicklung und konkurrieren mit den etablierten lösemittelhaltigen Lacksystemen. Wegen des Filmbildungsmechanismus der PU-Lacke leidet diese Stoffklasse zurzeit noch an intrinsisch weichen Filmen und damit verbunden unter einer starken Mikroverkratzung. In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Konzepte zur Beseitigung dieser Schwachstelle vorgestellt.

Vermeidung von Kratzern durch härtere PU-Lackschichten:

Durch die Zugabe von harten anorganischen Partikeln wie Siliziumdioxid (SiO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) können bereits Verbesserungen bezüglich der Kratzfestigkeit erzielt werden.^[119,120,121] Diese Pulver liegen mikroskalig vor, was aufgrund der Wechselwirkung der eintreffenden Lichtstrahlen mit den agglomerierten Füllstoffen zur Eintrübung des Lackfilms führt und damit Einbußen der optischen Eigenschaften birgt. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Problem der Mikroverkratzung, wie folgt beschrieben, verbessert werden. Zunächst muss eine allgemeine Methode gefunden werden, um physikalisch trocknende Polyurethandispersionen im Labormaßstab für alle drei angestrebten Konzepte reproduzierbar herzustellen. Dafür sollen die Prozessparameter variiert und die Auswirkungen auf die PU-Dispersion verstanden werden. Anhand dieser Erkenntnisse wird eine Basisrezeptur für PU-Lacke unter Laborbedingungen gefunden, die in den folgenden Experimenten als Referenz dienen soll. Dabei wird die Rezeptur möglichst einfach gestaltet, um Effekte direkt auf die Variation der Parameter zurückführen zu können. Auf Additive wie Rheologieadditive, Entschäumer, Schutzkolloide, Verlaufsmittel oder Haftverbesserer soll zur Prüfung des grundlegenden Konzeptes verzichtet werden. Nach der umfangreichen Vorbereitung soll im nächsten Schritt die eigentliche Mikroverkratzung der Polyurethanfilme verbessert werden. Dies geschieht durch das gezielte Einbringen von nanoskaligem anorganischen Partikeln. Hierbei fällt die Wahl auf Silika-Nanopartikel. Diese bieten den Vorteil, dass deren Partikeldurchmesser von 30-300 nm mit einer hervorragenden Monodispersität eingestellt werden kann.^[44] Neuartig und innovativ an der vorliegenden Arbeit ist, dass die Nanopartikel nicht standardmäßig nachträglich in die PU-Dispersion eingerührt werden, sondern noch während des Syntheseprozesses in die PU-Matrix chemisch eingebaut werden. Hierzu werden Ankerstellen an den Polymeren gesetzt, mit denen wiederum die Silika-Nanopartikel koppeln. Die bestmögliche Kombination aus Funktionalisierung und Ankerstelle muss bestimmt werden. Durch die feine Verteilung der Silika-Nanopartikel soll die Transparenz des resultierenden physikalisch trocknenden PU-Films bei gleichzeitig erhöhter Mikrokratzfestigkeit realisiert und überprüft werden. Das Synthesekonzept des hergestellten Hybridmaterials soll auf komplexere Polyurethandispersionen, die UV-härtenden (UVC) und die

2K-härtenden Klassen, übertragen werden, um ein Baukastensystem aufzubauen. Die UVC-PU-Dispersionen erfordern zusätzliche funktionelle Gruppen im Polymerrückgrat, um bei einer Photoaktivierung entsprechend einen vernetzten PU-Film zu bilden. Diese Herausforderung soll mit dem Einpolymerisieren acrylathaltiger Polymere bewältigt werden. Für die 2K-härtenden PU-Dispersionen sind zusätzliche Vernetzerpunkte notwendig. Dabei soll eine Synthese entwickelt werden, die nach Bildung der PU-Dispersion noch zahlreiche aktive Hydroxygruppen als Reaktionspartner für 2K-Vernetzer verbleiben lässt. Die chemisch härtenden PU-Systeme werden auf die gleiche Weise mit Silika-Nanopartikel modifiziert wie die physikalisch trocknenden PU-Dispersionen.

Prävention von Mikroverkratzung durch selbstreinigende Oberflächen:

Staub und Verunreinigungen sorgen beim Reinigen der Lackoberfläche für Verkratzungen. Ein alternativer Ansatzpunkt zur Vermeidung dieser Mikroverkratzung ist die Prävention von Verschmutzungen auf der Lackschicht. Durch einen ultrahydrophoben Effekt soll durch bloßes Abspülen mit Wasser eine Selbstreinigung erzielt werden. Dabei sollen die Wassertropfen auf der Oberfläche abperlen und die Verunreinigungen ganz ohne Reibung mitreißen, wie es beispielsweise bei der Lotuspflanze beobachtet werden kann. Für dieses eigens für diese Arbeit entwickelte Lacksystem werden der PU-Dispersion nun keine nanoskaligen Silika-Partikel zugeführt, sondern 300-500 nm Silika-Partikel mit spezieller Himbeermorphologie. Durch chemische Anbindung der Partikel an das Polymer und durch geschickte Oberflächenmodifikation der Silika-Partikel soll eine dauerhafte ultrahydrophobe und selbstreinigende Lackschicht erzeugt werden.

Selbstheilung von verkratzten Lackschichten:

Sobald eine Verkratzung der Lackschicht verursacht wurde, können die beiden zuvor vorgestellten Konzepte nicht mehr wirken, da deren Schlüsselstelle in der Vermeidung solcher Beschädigungen besteht. Eine Methode zur Lösung des Problems wird durch einen selbstheilenden PU-Lack entwickelt, dabei soll kein externer Impuls ausgehend von Strahlung, Wärme oder Chemikalien für den Effekt verantwortlich sein. Hierzu soll eine sulfidmetathesefähige Gruppe in das Polyurethan einpolymerisiert werden. Diese für einen PU-Lack neuartige Funktionalität der Disulfidmetathese findet bei Raumtemperatur permanent zwischen den Polyurethanmolekülketten statt und verleiht dem Lack die Fähigkeit zur Selbstheilung. Basierend auf den geleisteten Synthesen soll weiterhin gezeigt werden, dass PU-Lacke nicht nur umweltfreundlichere Alternativen zu Lösemittellacken darstellen, sondern zusätzliche interessante Eigenschaften besitzen können. Grundlegend soll in dieser Arbeit das enorme Potential und Facettenreichtum von wässrigen Polyurethandispersionen beleuchtet werden. In erster Linie erweisen sie sich als umweltfreundliche Bindemittel, deren Entwicklung und Optimierung noch nicht abgeschlossen ist. Ein Teil dieser Arbeit soll zum Fortschritt dieser Stoffklasse beitragen. Darüber hinaus soll demonstriert werden, dass PU-Dispersionen ein hervorragendes Trägermaterial für die unterschiedlichsten Funktionen darstellt.

6 Polyurethandispersionen im Acetonprozess – Parameteroptimierung

Die chemische Zusammensetzung kommerzieller Polyurethandispersionen (PUD) wird von ihren Entwicklern lange optimiert. Desweiteren enthalten diese marktreifen Produkte eine große Anzahl an Additiven, um sie für die jeweilige Anwendung anzupassen. Für die vorliegende Arbeit sind diese Produkte keine Alternative. Denn das *Screenen* der Prozessparameter von Polyurethandispersionen für physikalisch trocknende Beschichtungsstoffe erfordert eine direkte Korrelation zwischen Parameter und resultierendem Eigenschaftsprofil. Auf die Zugabe von Rheologieadditiven, Entschäumern, Schutzkolloiden, Verlaufsmittel oder Haftverbesserer wurde verzichtet, um die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Es wird also eine möglichst rudimentäre Rezeptur, deren einzelne Bestandteile bekannt sind, benötigt. Auf die Entwicklung dieser Rezeptur wird in dem vorliegenden Kapitel explizit eingegangen. Eine Ausgangsrezeptur wurde in Anlehnung an Referenz^[122] formuliert. Die entwickelten Rezepturen sollen als Referenz- und Trägermaterial für spätere SiO₂-haltige PUD dienen. Die Auswahl der Polyole umfasst lineare kommerziell verfügbare Polyester des Typs Poly-(1,6-hexandiol/neopentylglykol-altadipinsäure) unterschiedlicher Molmassen (Tabelle 6.1). Die aufgeführten Polyesterpolyole wurden von den jeweiligen entsprechenden Firmen bezogen. Die Angaben der Hydroxy- (OHZ) und Säurezahl wurden auf Richtigkeit durch Standarddrücktitation überprüft.^[25,26,27] Zum besseren Verständnis der komplexen Parametervielfalt und deren Variationsmöglichkeiten wird im Folgenden der Herstellungsprozess von PUD im Acetonprozess detailliert beschrieben.

Tabelle 6.1 Kenndaten der eingesetzten Polyesterpolyole.

Anbieter	Bezeichnung	M _n [g/mol]	OH-Zahl [mg KOH/g]	COOH-Zahl [mg KOH/g]
Evonik	Oxyester T 1136	1000	107	<1.4
Sigma Aldrich	Poly-HNA-900	900	125	<1.3
Bayer	Desmophen 850	400	280	<1.5

6.1. Syntheseprinzip und kinetische Betrachtung des Acetonprozesses

Im ersten Reaktionsschritt der PU-Synthese wurde das Präpolymer hergestellt. Hierzu wurde ein kommerzielles Polyesterpolyol mit einem Diisocyanat, hier Isophorondiisocyanat (IPDI), im definierten NCO/OH-Verhältnis terminiert. Ein Verhältnis >1 stellt sicher, dass die entstandenen Präpolymere quantitativ durch reaktive Isocyanat-Gruppen terminiert wurden. Das Präpolymer musste unmittelbar vor jeder PUD-Synthese in Inertgasatmosphäre hergestellt werden, da die Isocyanatgruppen wegen ihrer außerordentlichen Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit nur eine begrenzte Lagerstabilität ge-

währleisten. Bei der Herstellung des Präpolymers wurden das NCO/OH-Verhältnis, das Diisocyanat und das Polyesterpolyol beziehungsweise die Zusammensetzung der Polyesterpolyole variiert.

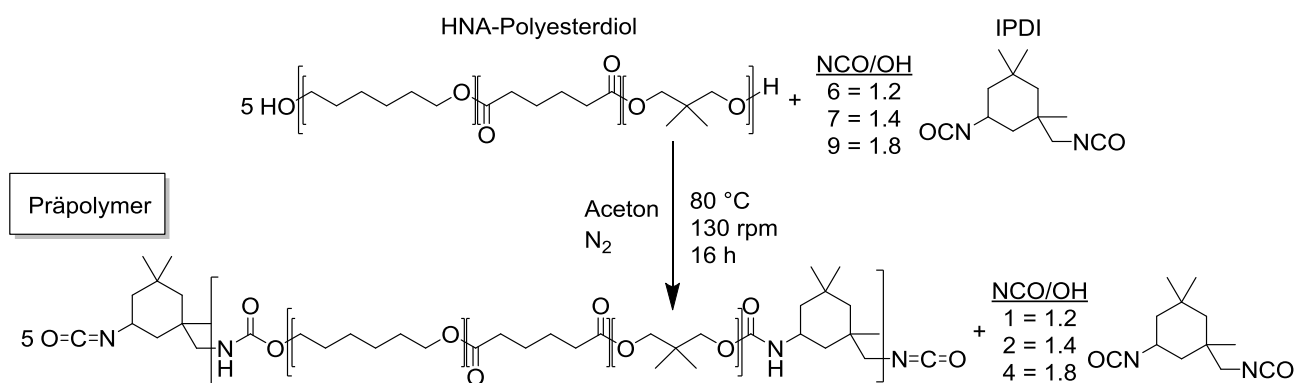


Abbildung 6.1 Synthese eines Präpolymers aus HNA-Polyesterpolyol und Isophorondiisocyanat (IPDI).

Da das Diisocyanat IPDI bei der Präpolymersynthese im Verhältnis zu den Hydroxy-Gruppen im Überschuss eingesetzt wird und die Anwesenheit von freien IPDI zur Störung der Synthese beiträgt, musste der Endpunkt des ersten Syntheseschritts vor der Weiterverarbeitung zur PU-Dispersion ermittelt werden. Hierzu kann die folgende Standardrücktitration angewendet werden. Eine definierte Probe wurde der Reaktion entnommen und die noch freien Isocyanat-Gruppen wurden mit einem bekannten Überschuss an n-Dibutylamin gequenchet. Die nun aminbasische Lösung wurde wiederum mit Salzsäure gegen Bromthymolblau rücktitriert. Aus den resultierenden verbrauchten Volumina konnte der aktuelle Gehalt an Isocyanat-Gruppen ermittelt werden. In Abbildung 6.2 wird exemplarisch eine kinetische Bestimmung der Präpolymersynthese für ein NCO/OH-Verhältnis von 1.4 dargestellt. Der Umsatz bezieht sich in dem hier gewählten Beispiel auf den angestrebten Restisocyanatgehalt von 2.32 Gew.-% NCO-Gruppen. Die lange Reaktionszeit von 16 Stunden kann durch die Zugabe eines Katalysators, wie Dibutylzinndilaurat oder Triethylendiamin, einem tertiären Amin, deutlich herabgesetzt werden.^[123,124] Aus Gründen der Toxizität^[125] und dem Anspruch eines möglichst rudimentären umweltfreundlichen Lacks wurde insbesondere auf die Zugabe von Zinnorganen oder anderen Katalysatoren verzichtet.

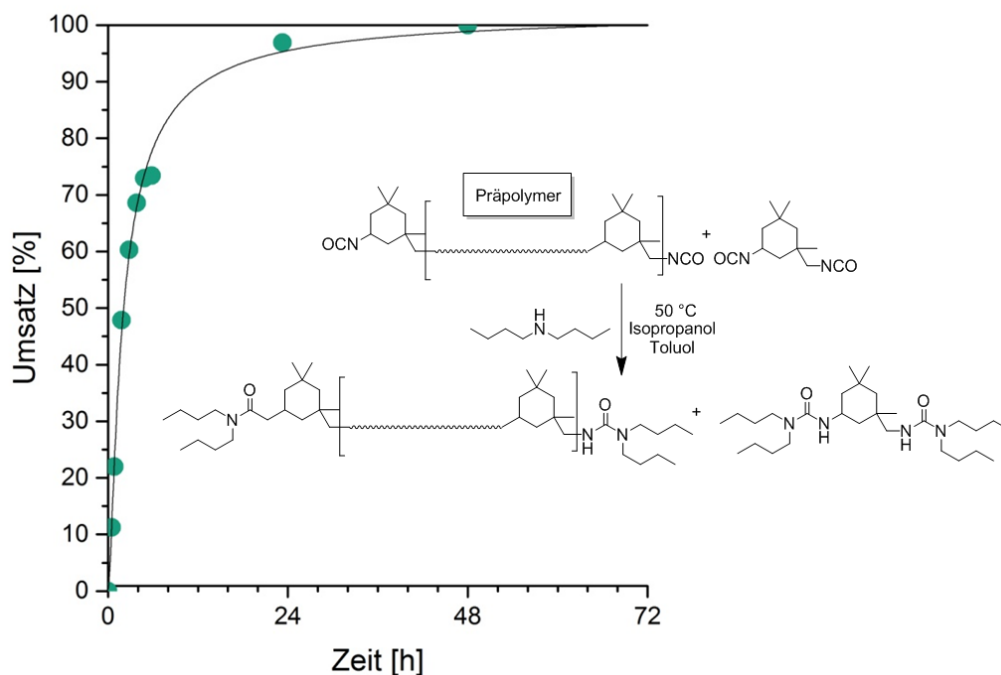


Abbildung 6.2 Reaktionskinetik der Präpolymerbildung ermittelt über Standarddrucktitration der Isocyanatgruppen.

Im zweiten Reaktionsschritt wurde das Präpolymer mit einem Kettenverlängerer dem Ethylendiamin (EDA) und N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz (AAS-Salz) als Ionomer umgesetzt und durch die ionischen Gruppen in eine in Wasser dispergierbare Form überführt. Dabei kann der Gehalt des Ionomers variiert werden. Exemplarisch werden in Abbildung 6.3 die Synthesebedingungen für den beschriebenen Reaktionsschritt aufgeführt.

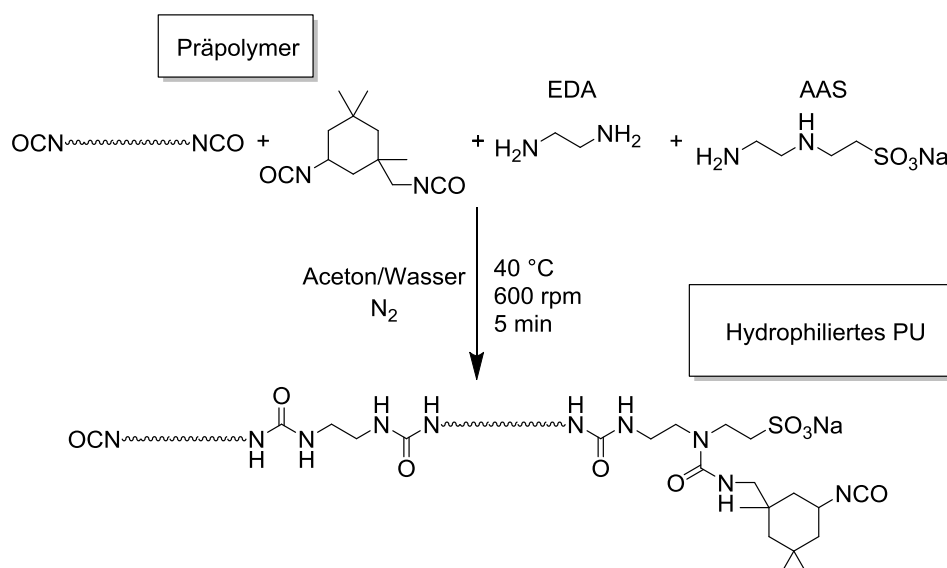


Abbildung 6.3 Kettenverlängerung durch Ethylendiamin und Hydrophilierung des Präpolymers durch AAS.

Im letzten Reaktionsschritt wurde durch wässriges Verdünnen eine Phaseninversion der gelösten Acetonphase zur dispergierten Wasserphase eingeleitet.

Der Acetonprozess gliedert sich folglich in drei Reaktionsschritte (Abbildung 6.4):

- Synthese des Präpolymers
- Kettenverlängerung und Hydrophilisierung
- Wässriges Dispergieren

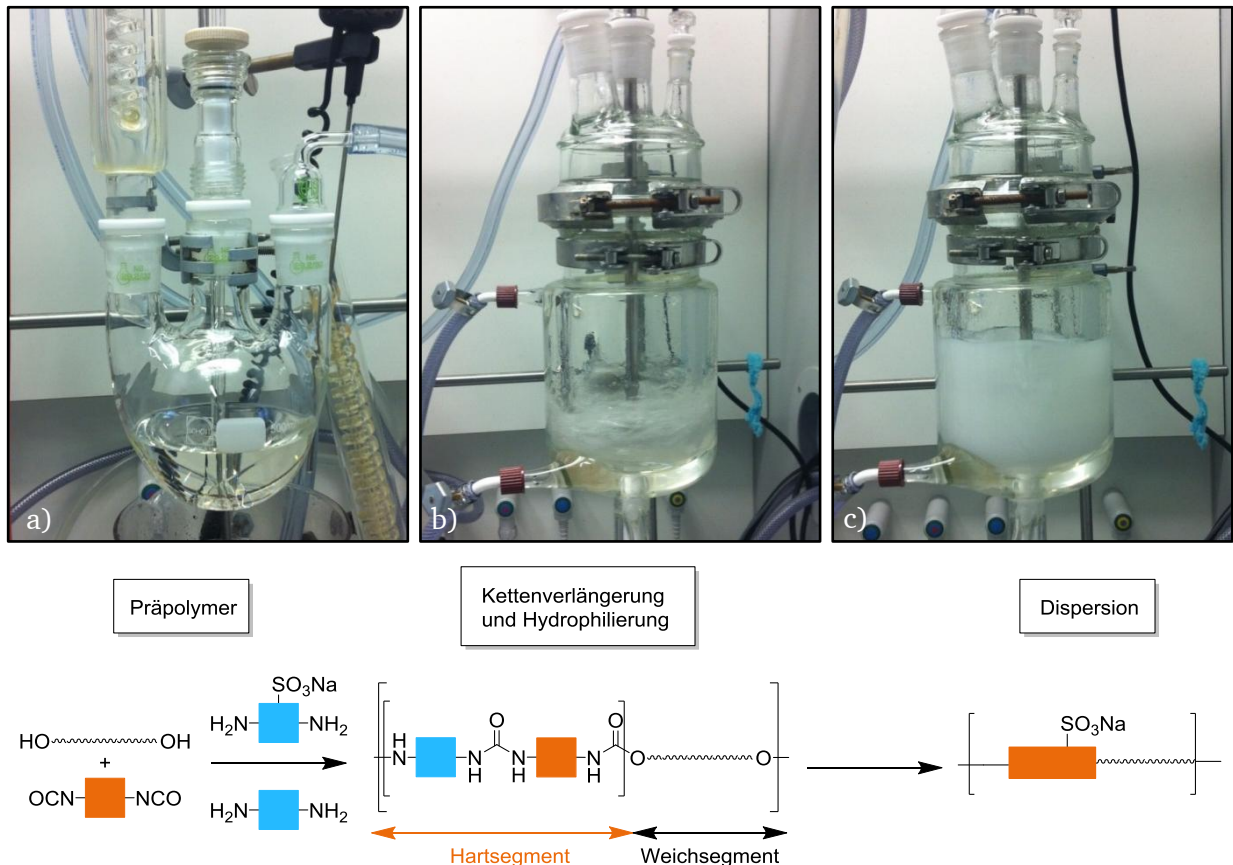


Abbildung 6.4 Übersicht der Reaktionsschritte des Acetonprozesses. a) Präpolymersynthese; b) Kettenverlängerung und Hydrophilisierung; c) Bildung der Dispersion durch wässriges Verdünnen.

6.2. Variationen im Präpolymerbereich

Im vorangegangenen Kapitel 6.1 wurde der verwendete Prozess zur Erzeugung der PU-Dispersionen ausführlich erläutert. Nun soll detailliert auf die variierten Prozessparameter eingegangen werden. Die Bildung des Präpolymers ist als Schlüsselstelle für die fertige Polyurethandispersion anzusehen und wird aus diesem Grund umfangreich untersucht. Denn die Eigenschaften der PU-Filme werden maßgeblich durch das zuvor hergestellte Präpolymer beeinflusst. Um ein Aggregieren der PU-Partikel zu unterbinden, wurde gezielt ein Feststoffgehalt der PU-Dispersion zwischen 30-40 Gew.-% eingestellt. Zunächst sollte ein geeignetes NCO/OH-Verhältnis festgelegt werden und die Auswirkungen des ge-

wählten Verhältnisses auf die PU-Dispersion untersucht werden. Das NCO/OH-Verhältnis muss hierbei zwischen eins und zwei liegen, wobei ein Verhältnis von eins dafür sorgt, dass kein freies Isocyanat im Präpolymer vorhanden ist. Ein NCO/OH-Verhältnis von zwei dagegen terminiert jede Polyolkette direkt mit einem Diisocyanat, es erfolgt somit kein Kettenaufbau im Präpolymersschritt. Mit einem Verhältnis kleiner eins wird keine quantitative Isocyanatterminierung erreicht, bei einem Verhältnis größer zwei wiederum verbleiben freie Diisocyanate in der Präpolymermischung. Aus diesem Grund wurden Polyurethandispersionen aus den Edukten (Abbildung 6.5) angefertigt und das NCO/OH-Verhältnis von 1.2 über 1.4 zu 1.8 variiert. Das Polyesterpolyol Oxyester T 1136 ($M_n = 1$ kDa, OH-Zahl 107) aus Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol wurde mit Isophorondiisocyanat (IPDI), dem N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz (AAS-Salz) und Ethylendiamin (EDA) zur PUD umgesetzt. Der Ionomergehalt wurde auf 4.0 Gew.-% eingestellt. Dabei wurde der Ionomergehalt stets auf den Feststoff der PU-Dispersion, die Menge des zu dispergierenden Polymers, bezogen.

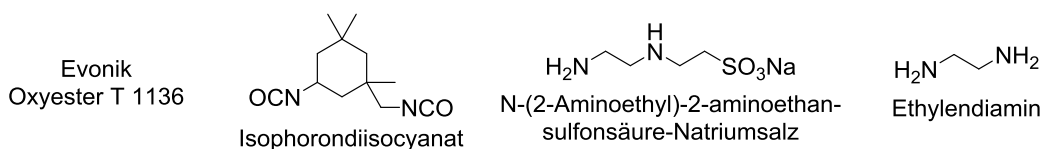


Abbildung 6.5 Edukte der Polyurethandispersionsherstellung im Acetonprozess.

Die drei ausgewählten NCO/OH-Verhältnisse aus Oxyester T 1136 und IPDI konnten zu Polymerdispersionen umgesetzt werden. Dabei zeichneten sich die Dispersionen aus 1.2 und 1.4 durch eine Lagerstabilität über Monate und eine hohe Transparenz des Films aus. Die Dispersion mit NCO/OH=1.8 sedimentierte bereits nach Minuten. Sie zeigte eine gestörte Filmbildung und bildete einen stark getrübbten Polymerfilm. Eine visuelle Kontrolle der resultierenden PU-Filme wird in Abbildung 6.6 dargestellt.

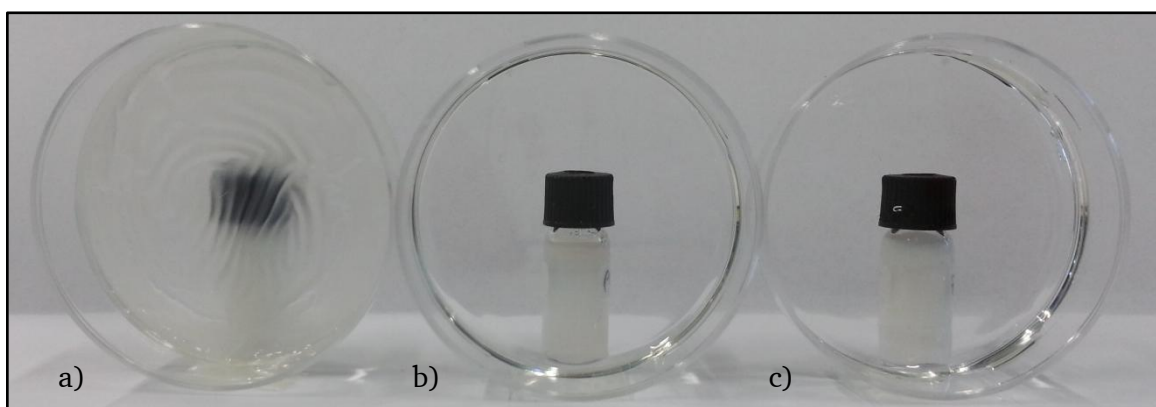


Abbildung 6.6 Optische Beurteilung der Transparenz von PUD basierend auf Oxyester T 1136. a) NCO/OH=1.8; b) NCO/OH=1.4; c) NCO/OH=1.2.

Betrachtet man die PU-Partikeldurchmesser der durchgeführten Experimente mittels dynamischer Lichtstreuung (Abbildung 6.7) lag das Minimum für die Dispersion mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1.4 bei 76 nm. Für die weiterführende Rezepturentwicklung erwies sich ein NCO/OH-Verhältnis von 1.4 am sinnvollsten, da eine Annäherung des Verhältnisses an NCO/OH=1.0 eine Abnahme der Konzentration an freien reaktiven Isocyanatgruppen bewirkt. Da jedoch Ionomer, Kettenverlängerer und Silika-Nanopartikel mit überschüssigen Isocyanaten reagieren müssen, um eine PUD aufzubauen beziehungsweise eine Anbindung der anorganischen Partikel an die Matrix zu ermöglichen, verringert ein niedriges NCO/OH-Verhältnis die Variationsmöglichkeit aller folgenden Syntheseparameter. Um die größtmögliche Flexibilität zu gewährleisten wurde deshalb ein Verhältnis von 1.4 bevorzugt. Da ein System gefunden werden sollte, das eine hohe Transparenz und Lagerstabilität auch ohne Additivierung besitzen sollte, scheidet 1.8 aufgrund der schlechten Filmbildungseigenschaften und des Sedimentationsverhaltens aus.

Tabelle 6.2 Variation des NCO/OH-Verhältnisses im Präpolymer basierend auf Oxyester T 1136.

Versuch	NCO/OH	Durchmesser [nm]	Lagerstabilität	Filmeigenschaft
PUDI-002	1.8	400	sedimentiert	trüb
PUDI-003	1.4	76	stabil	transparent
PUDI-004	1.2	214	stabil	transparent

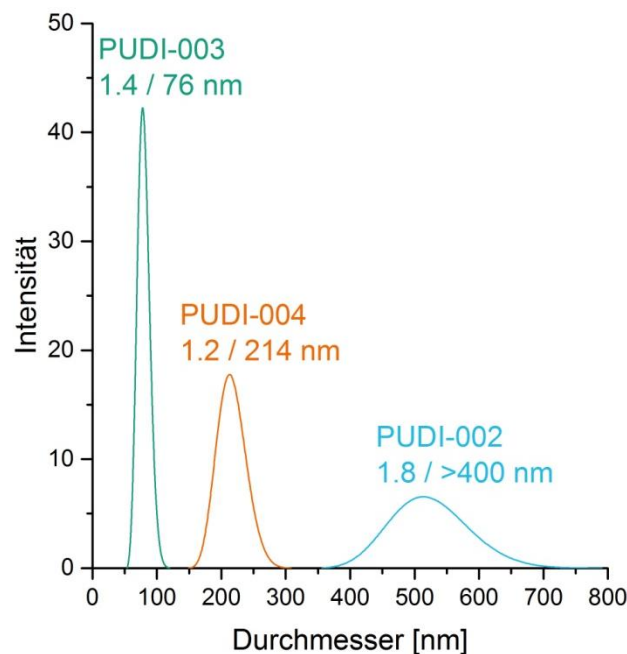


Abbildung 6.7 Partikelgrößenverteilungen verschiedener PU-Dispersionen mit unterschiedlichen NCO/OH-Verhältnissen ermittelt mit dynamischer Lichtstreuung.

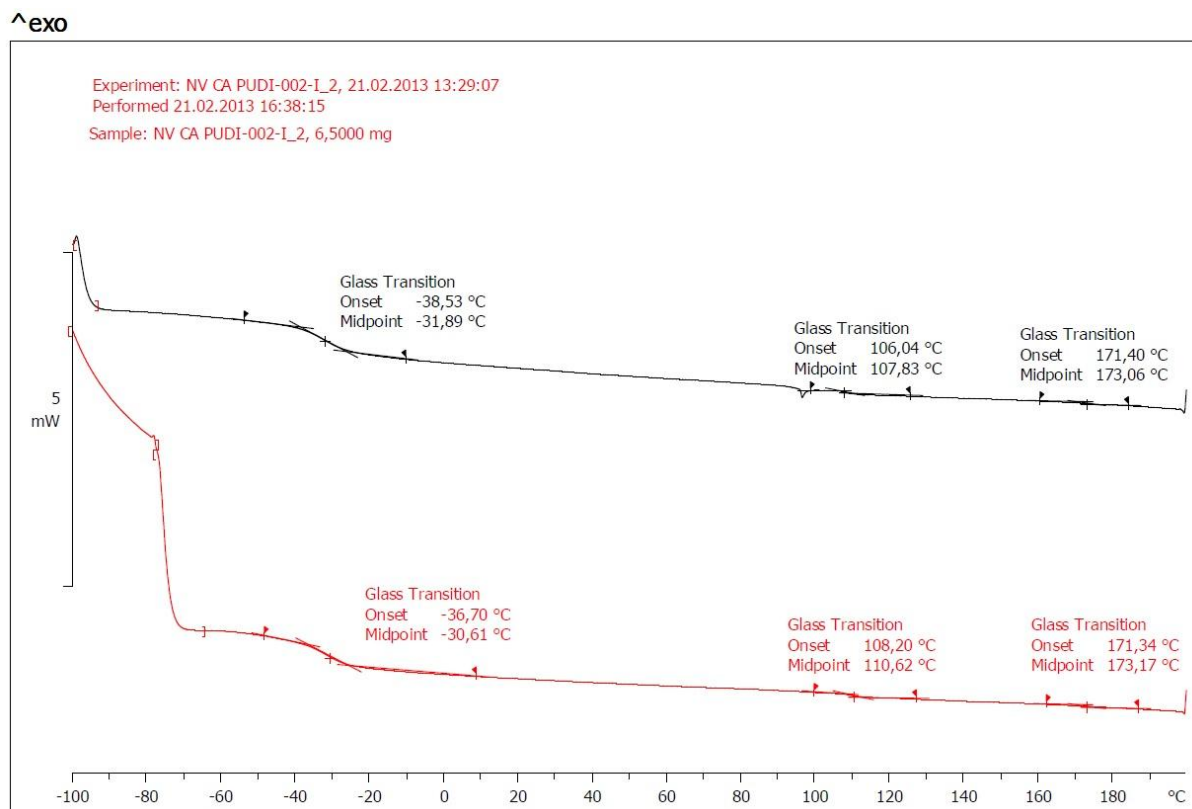


Abbildung 6.8 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-002.

Die thermischen Messungen haben gezeigt, dass eine Änderung der Weichsegmentkomponente für eine Basisrezeptur zwingend erforderlich war. Die PU-Dispersionen mit Oxyester T 1136 besitzen eine zu niedrige Glastemperatur, was dazu führt, dass die mechanischen Eigenschaften der Filme nicht korrekt charakterisiert werden konnten. Für aussagekräftige Kratzfestigkeitsuntersuchungen ist eine entsprechende Grundhärte des zu testenden Untergrunds notwendig, da sonst das Substrat von der Prüfscheibe nicht verkratzt werden kann. Durch die Reibung der Prüfscheiben auf weichen Substraten werden diese sogar aufpoliert und zeigen höhere Transparenzwerte als vor der Messung. Auf die Messmethode zur Charakterisierung der Mikroverkratzung wurde in Kapitel 2.3 detailliert eingegangen. Aus den Versuchen ist allerdings zu entnehmen, dass ein NCO/OH-Verhältnis von 1.4 als optimal betrachtet werden kann. In den folgenden Versuchen wurde die Weichsegmentkomponente gegen ein Polyesterpolyol der Firma Sigma Aldrich ($M_n = 900$ Da, OH-Zahl 125), folgend als Poly-HNA-900 bezeichnet, ausgetauscht. Das Polyol ist ebenso aus Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol aufgebaut und unterscheidet sich vom Oxyester T 1136 durch eine höhere OH-Zahl von 125 mg KOH/g anstelle von 107 mg KOH/g. Eine höhere OH-Zahl lässt auf das Vorhandensein kürzerer Polymerketten schließen. Die Glastemperatur des PU-Films sollte somit durch ein kürzeres Weichsegment erhöht werden. Der Ionergehalt (AAS, 4 Gew.-%), der Kettenverlängerer (EDA) und das Diisocyanat (IPDI) blieben in den folgenden Versuchen unverändert. Wie zuvor wurde ein NCO/OH-Verhältnis von 1.4 gewählt. Zusätzlich wurde geprüft, ob für diese Zusammensetzung mit

einem Verhältnis von 1.8 eine stabile Dispersion erhalten werden kann. Es wurden lagerstabile Dispersionen mit einem Partikeldurchmesser von 214 nm (1.8) und 90 nm (1.4) erhalten. Im Gegensatz zur PU-Dispersion basierend auf Oxyester T 1136 trat bei 1.8 und 1.4 mit dem Poly-HNA-900 keine Störung bei der Filmbildung auf, es wurde keine Trübung des Polymerfilms wahrgenommen (Abbildung 6.9). DSC-Messungen dagegen zeigten, dass die Glasstufe des Weichsegmentes von -30.6 °C um circa 6 °C auf -24.9 °C angehoben werden konnte (Abbildung 6.10). Um jedoch prüfbare Polymerfilme generieren zu können, musste weiterhin die Glasstemperatur erhöht werden.

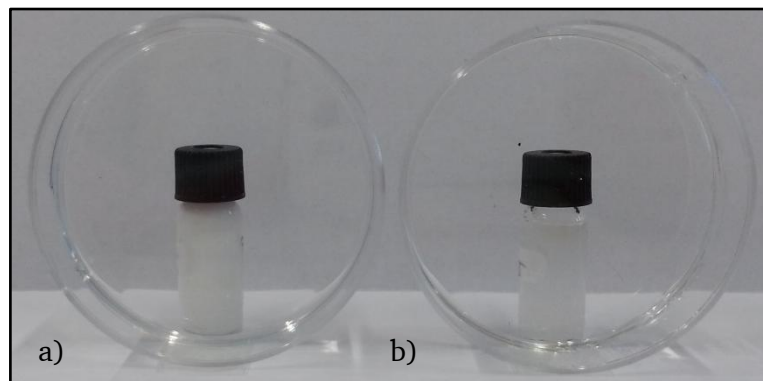


Abbildung 6.9 Optische Kontrolle der PU-Filme aus Poly-HNA-900. a) NCO/OH=1.8, b) NCO/OH=1.4.

Tabelle 6.3 Übersicht der Parameter für PUD basierend auf Oxyester T 1136.

Versuch	NCO/OH	Durchmesser [nm]	Lagerstabilität	Filmeigenschaft
PUDI-001	1.8	214	stabil	transparent
PUDI-005	1.4	90	stabil	transparent

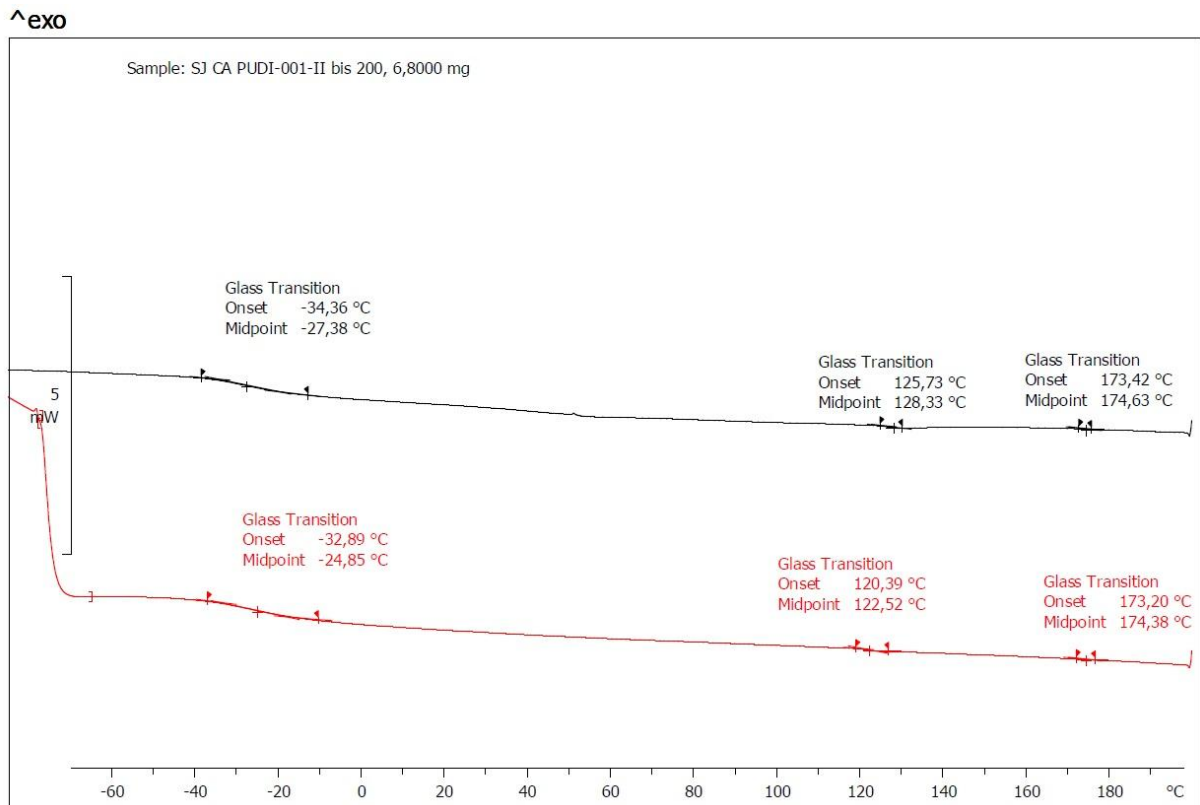
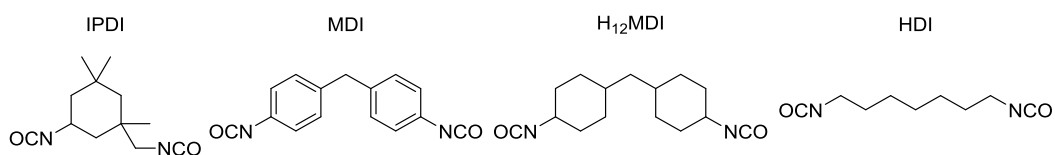


Abbildung 6.10 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-001.

6.3. Die Auswahl der Diisocyanate

Neben dem Austausch des Polyols und des NCO/OH-Verhältnisses wurde eine weitere mögliche Alternative zur Steigerung der Festigkeit des PU-Films getestet. Hierzu wurde der Effekt der Variation des Diisocyanats auf die PU-Dispersion untersucht. Insgesamt wurden vier gängige Diisocyanate (Abbildung 6.11) verwendet, um die Hartsegmente des Polyurethans chemisch zu verändern.



Name		NCO/OH
Isophorondiisocyanat	(IPDI)	1.4
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat	(4,4'-MDI)	1.4
4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan	(H ₁₂ MDI)	1.4
Hexamethyldiisocyanat	(HDI)	1.4

Abbildung 6.11 Auswahl an Diisocyanaten zur Variation des Hartsegments.

Die vorläufig beste Rezeptur wurde durch Substitution des Isophorondiisocyanats durch jeweils ein Diisocyanat aus Abbildung 6.11 verändert. Alle anderen Synthese- und Prozessparameter blieben konstant. Beim Austausch des Diisocyanats konnten jedoch bis auf die ursprüngliche Rezeptur (IPDI) keine stabilen Dispersionen im Hydrophilierungsschritt erhalten werden. Die Präpolymerlösungen (Abbildung 6.12) mit MDI (b), HDI und H₁₂MDI (c) fielen während des Verdünnens aus und konnten durch den Einbau des Ionomers AAS nicht in eine dispergierte Form überführt werden. An dieser Stelle müssten weitere Optimierungsversuche hinsichtlich der Ionomerkonzentration und des NCO/OH-Verhältnisses erfolgen, um eine stabile Polyurethan-Dispersion zu erhalten. Dieser Weg wurde allerdings aus den folgenden Gründen nicht weiter verfolgt. Das toxikologisch niedriger eingestufte MDI sorgt zwar für eine erhöhte Kettensteifigkeit des Weichsegmentes, besitzt allerdings den gravierenden Nachteil, dass durch Alterung und Verunreinigungen, die bei der MDI-Herstellung eingeschleppt werden, eine Gelbfärbungen eintritt. Diese optische Beeinträchtigung lässt die Präpolymerlösung gelblich erscheinen und ist für eine spätere Anwendung als Holzbeschichtung nicht geeignet. Eine weiterführende Rezepturentwicklung, um H₁₂MDI und HDI zu implementieren, wurde aufgrund gesundheitlicher Aspekte unterlassen. H₁₂MDI erweist sich zwar als nicht flüchtig, doch birgt es bei der Bildung von Aerosolen extrem hohe Risiken.^[125] HDI dagegen besitzt einen höheren Dampfdruck im direkten Vergleich zu IPDI. So ist dieser um den Faktor 17.5 höher als der Dampfdruck des Isophorondiisocyanats.^[125] IPDI erweist sich somit nicht nur wegen seines geringen Dampfdruckes von 0.0004 mbar bei 20 °C^[125] als das geeignetste Diisocyanat, sondern ermöglicht auch die Einführung von Hartsegmenten bei niedrigbleibender Präpolymerviskosität (Abbildung 6.12) und hervorragende Verfilmungseigenschaften.

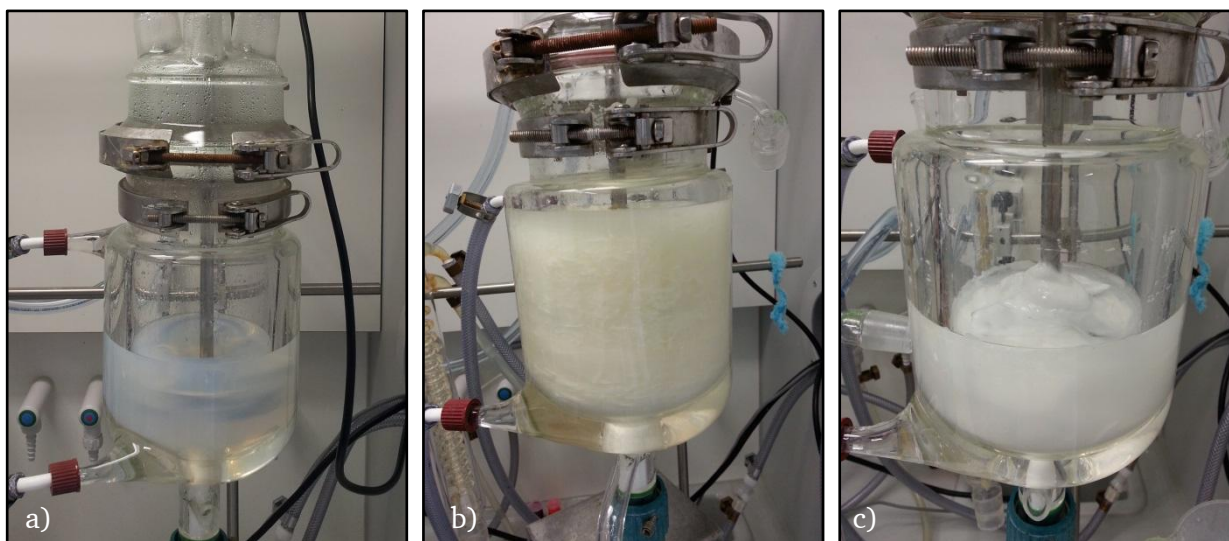


Abbildung 6.12 Dispergierverhalten von PUD unter Verwendung unterschiedlicher Diisocyanate. a) mit IPDI (dispergiert); b) mit MDI (gelbstichig/ausgefallen); c) mit HDI (ausgefallen).

6.4. Variationen der Präpolymerzusammensetzung

Der vorangegangene Abschnitt zeigt, dass eine Änderung des Diisocyanates nicht zielführend für die Entwicklung der Basisrezeptur war. Der Wechsel des Polyesterpolyols von Oxyester T 1136 (OHZ 107) zu Poly-HNA-900 (OHZ 125) dagegen hat demonstriert, dass eine Erhöhung der Glasstemperatur des Weichsegments durch den Austausch der Präpolymerkomponente zugänglicher ist als der Wechsel des Diisocyanates. Der Effekt war mit einer Differenz der T_{g1} von 6 °C jedoch nicht deutlich genug. Aufgrund dieser Beobachtung wurde auf ein drittes Polyol (Desmophen 850, Bayer AG) zurückgegriffen. Dabei handelt es sich wie bei den zuvor getesteten Polyesterpolyolen um ein lineares kurzkettiges Polyol mit einer erhöhten OH-Zahl von 280 mg KOH/g. Angestrebt wurde ein kürzeres Weichsegment, was zu einer größeren Glasstemperatur und damit zu einem härteren Film führt. Desmophen 850 wurde mit IPDI im NCO/OH-Verhältnis von 1.4 umgesetzt, mit 4 Gew.-% AAS hydrophiliert und mit Ethylendiamin verlängert. Die gebildete Dispersion zeigte mit einem Partikeldurchmesser von 1135 nm ein starkes Sedimentationsverhalten. Eine Filmbildung konnte nicht erzielt werden, es resultierten risige und spröde Polymerplättchen (Abbildung 6.13).

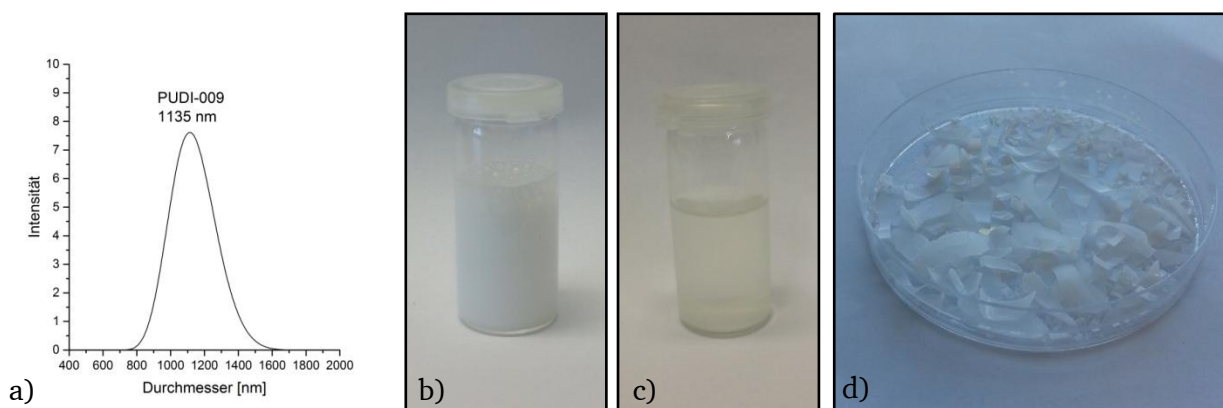


Abbildung 6.13 a) Partikelgrößenverteilung von PUDI-009; b) Dispergierter Zustand; c) Sedimentationsverhalten nach 10 min; d) Eintrocknete Polymerdispersion ohne Filmbildung.

Der Austausch des Polyesterpolyols zum kurzkettigen Desmophen 850 sorgt für eine Abnahme der Kettenlänge des Weichsegmentes. Sinkt nun die Länge der Weichsegmentketten in Relation zur Länge des Hartsegmentes wird ein Anstieg der Glasstemperatur des Weichsegmentes in diesem Fall auf 63.5 °C beobachtet. Eine Erhöhung der Glasstemperatur weit über 20 °C hat zur Folge, dass eine Filmbildung bei Raumtemperatur nicht möglich ist (Abbildung 6.14). Die Kettensteifigkeit sorgt gleichermaßen für eine Erhöhung der durchschnittlichen Partikelgröße, da die Polymerpartikel durch die herrschenden Scherkräfte nicht mehr fein zerteilt werden können.

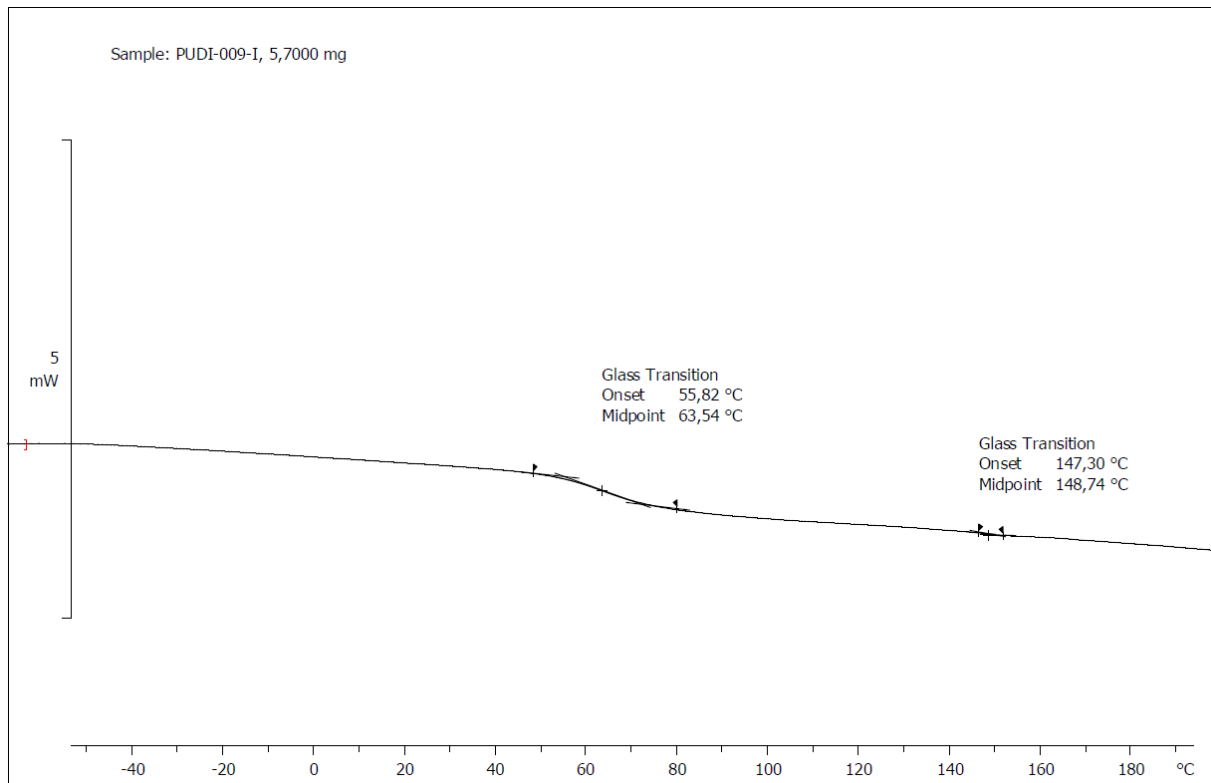


Abbildung 6.14 DSC-Messung mit Analyse der Glasstemperaturen für PUDI-009.

Durch Abstecken beider Extreme, von weich und elastisch bis hart und spröde, konnte im Folgenden durch Variation des Verhältnisses aus Poly-HNA-900 (OHZ 125) und Desmophen 850 (OHZ 280) die gewünschte Glasstemperatur eingestellt werden. Bei der Herstellung der Dispersionen wurde wie zuvor verfahren. Die erhaltenen PUD und deren Polymerfilme sind in Abbildung 6.15 gezeigt.

Tabelle 6.4 zeigt die realisierten Glasstufen des Weichsegmentes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Polyole im Präpolymer.

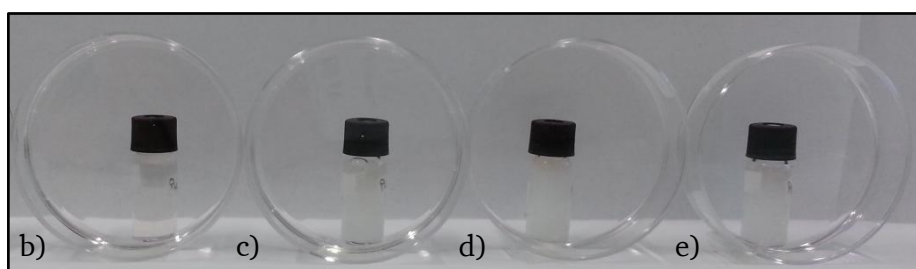


Abbildung 6.15 Darstellung der PU-Filme mit Änderung der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Poly-HNA-900.

Tabelle 6.4 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung der Zusammensetzung aus Desmophen 850/Poly-HNA-900.

Experiment		$X_{\text{Poly-HNA-900}}$ [Gew.-%]	$\text{OHZ}_{\text{Mittel}}$ [mg KOH/g]	Durchmesser [nm]	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]
a)	PUDI-009-I	0	280	1135	63.5	148.7
b)	PUDI-011-I	52	200	266	19.3	135.0
c)	PUDI-013-I	70	172	59	-0.4	133.9
d)	PUDI-012-I	84	150	73	-17.0	134.4
e)	PUDI-005-II	100	125	90	-26.6	134.8

Durch Auftragen der Polyolzusammensetzung gegen die Glasstemperatur des Weichsegments und anschließender linearer Regression wird eine Gerade erhalten (Abbildung 6.16). Anhand der folgenden Gleichung kann für das hier gewählte System die Glasstemperatur abgeschätzt und kontinuierlich eingestellt werden.

$$T_{g1} = -0.9249 \text{ °C/Gew.-%} \cdot X \text{ Gew.-%} + 64.361 \text{ °C}; R^2 = 0.995.$$

Für die PU-Partikeldurchmesser konnte bis zu einem Grenzwert folgende Regelmäßigkeit festgestellt werden: Je weicher das Präpolymer ist, desto kleiner ist der Durchmesser der Partikel. Diese Beobachtung lässt sich auf die Zerteilung der PU-Partikel durch Einwirken der Scherkräfte im Hydrophilierungs- und Verdünnungsschritt zurückführen. PU-Partikel bestehend aus flexiblen Ketten, also einem großem Weichsegment, werden durch die einwirkenden Kräfte zerteilt und bilden folglich kleinere Partikel. Bei dispergierten PU-Ketten mit einem hohen Anteil Hartsegment erweist sich die Zerteilung bei gleicher Rührergeometrie und Rührgeschwindigkeit ineffizienter, was zu einem größeren Partikeldurchmesser führt.

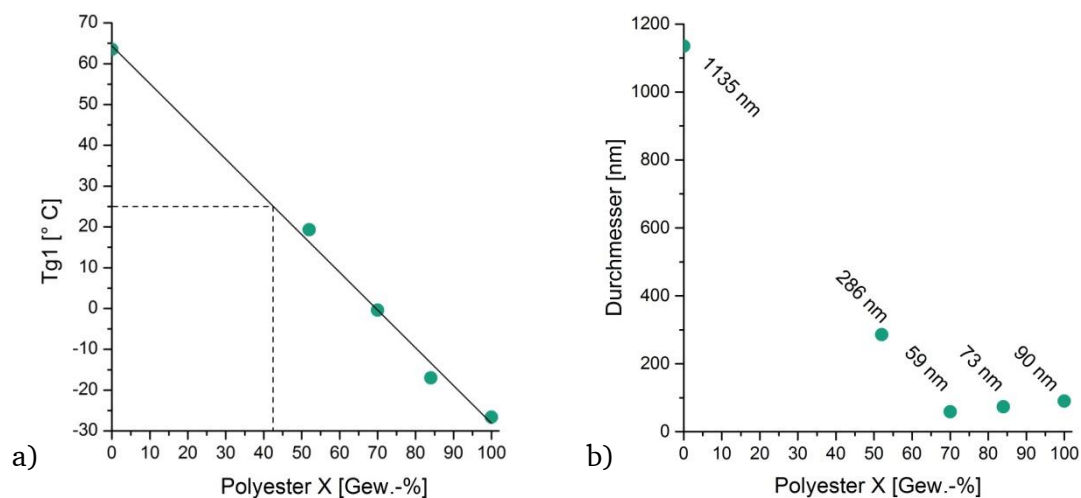


Abbildung 6.16 Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (a) und der Partikelgröße (b) mit der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Poly-HNA-900.

6.5. Variationen des Ionomergehalts

Zuvor wurde beschrieben, wie die Polyole, deren Zusammensetzung, das NCO/OH-Verhältnis und die Diisocyanate variiert wurden. Die letzte durchgeführte Variationsmöglichkeit war die Erhöhung des Ionomergehalts von 4.0 Gew.-% über 5.0 Gew.-% auf maximal 6.0 Gew.-%. Dabei wurden die besten zwei Systeme aus dem vorangegangenen Zyklus verwendet (Tabelle 6.5). Die erhaltenen Dispersionen und deren transparente Filme sind zur Übersicht in Abbildung 6.17 gezeigt.

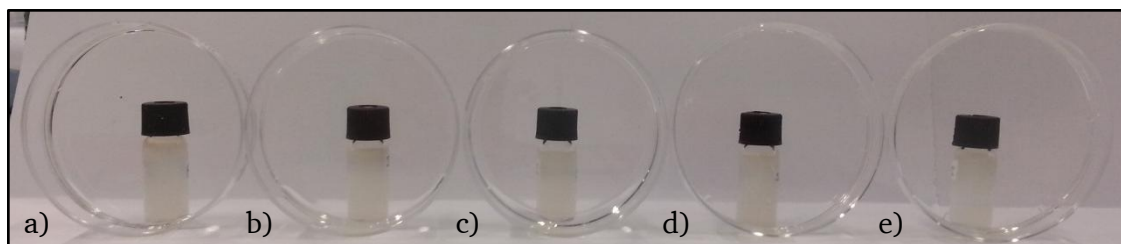


Abbildung 6.17 Optische Beurteilung von PUD mit Änderung des Ionomergehalts.

Tabelle 6.5 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Ionomergehalts.

Experiment	$X_{\text{Poly-HNA-900}}$ [Gew.-%]	$\text{OHZ}_{\text{Mittel}}$ [mg KOH/g]	Ionomer [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]
a) PUDI-013-I	52	172	4.0	59	-0.4	133.9
b) PUDI-014-I	52	172	5.0	26	10.6	127.8
c) PUDI-015-I	52	172	6.0	78	15.4	161.2
d) PUDI-011-I	70	200	4.0	266	19.3	135.0
e) PUDI-017-II	70	200	5.0	149	35.6	114.3

Erwartungsgemäß konnten durch einen höheren Ionomergehalt kleinere Partikel stabilisiert werden. In beiden Verhältnissen wurde bei der Erhöhung des Ionomergehalts auf 5.0 Gew.-% ein Absenken des Partikeldurchmessers um circa 50 % beobachtet. Durch eine Erhöhung des Ionomergehalts auf 6.0 Gew.-%, konnte das Polymersystem das Ionomer nicht quantitativ aufnehmen. Es kam beim Dispergiervorgang zur Seifenmizellenbildung, die die Messergebnisse der dynamischen Lichtstreuung verfälschten und einen höheren apparenten Partikeldurchmesser lieferten. Mit der Steigerung des Ionomergehalts ging ebenso eine Erhöhung der Glasstemperatur einher (Abbildung 6.18). Alle Dispersionen waren über mehrere Monate lagerstabil und neigten nicht zum Sedimentieren. Die eingetrockneten Dispersionen zeigten transparente Polymerfilme (Abbildung 6.17). Grundsätzlich muss so wenig Ionomer wie nötig eingesetzt werden, um zum einen den vollständigen Einbau in das Polymer zu gewährleisten und zum anderen das Aufschäumen in der fertigen PU-Dispersion zu unterbinden. Darüber hinaus waren kleine Partikelgrößen in Bezug auf die Lagerstabilität von PU-Dispersionen hilfreich. In Folge der Kompromissfindung wurden für die beiden betrachteten Serien mit $\text{OHZ}_{\text{Mittel}}$ 172 und 200 PUDI-013 und PUDI-017 als optimale Referenzrezepturen ausgewählt.

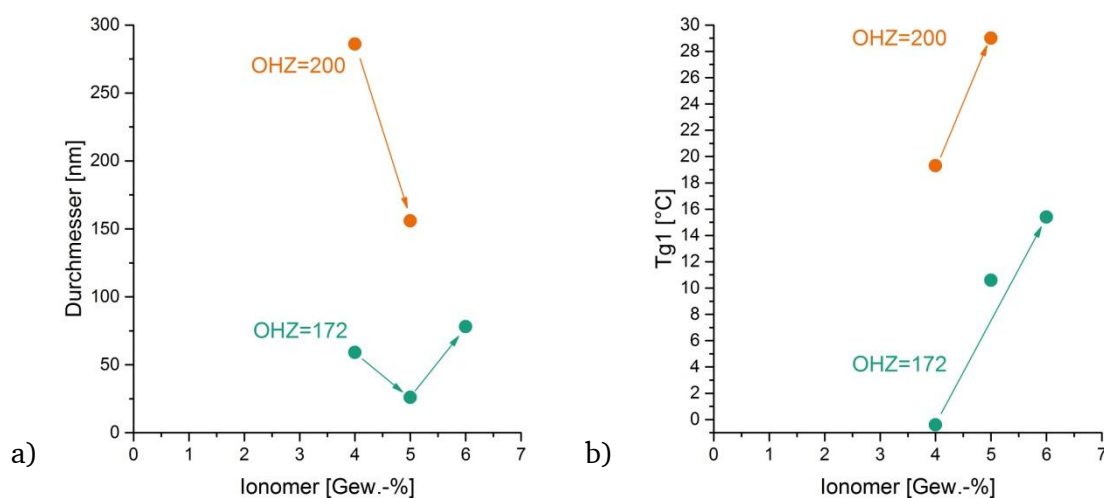


Abbildung 6.18 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (a) und der Glasstemperatur (b) vom Ionomergehalt.

6.6. Variation des Lösungsmittels und der Dispergiertemperatur

Das Absenken der Dispergiertemperatur von 40 °C auf 30 °C sorgte wegen der temperaturbedingten Viskositätserhöhung für eine Zunahme der Scherkräfte im Dispergiervorgang, was zu einer Abnahme des Durchmessers um 50 % führte. Ein Lösungsmittelwechsel von Aceton zu Methylethylketon (MEK) bewirkte ebenso wegen der Viskositätsniedrigung des Methylethylketons gegenüber Aceton eine Partikeldurchmesserabnahme um 75 % (Tabelle 6.6). Auf die Verwendung von MEK wurde aufgrund seines höheren Siedepunkts und der Azeotropbildung mit Wasser verzichtet. Aceton konnte nach dem Dispergiervorgang der PUD mühelos und vollständig aus dem System entfernt werden, was eine Belastung durch volatile organische Komponenten zusätzlich minimierte.

Tabelle 6.6 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Lösungsmittels oder der Dispergiertemperatur.

Experiment	X [Gew.-%]	OHZ _{Mittel} [mg KOH/g]	Ionomer [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
PUDI-013-I	52	172	4.0	59	-0.4	133.9
PUDI-016-I	52	172	4.0	30	-3.6	115.2
PUDI-011-I	70	200	4.0	266	19.3	135.0
MEK-PUDI-011-I	70	200	4.0	73	36.7	110.0

6.7. Fazit – Optimierung der PU-Dispersionen

In dem vorliegenden Kapitel 6 konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der Eigenschaften der PU-Dispersion und des resultierenden PU-Films durch die Variation der Parameter gezielt durchgeführt werden konnte. Ein umfangreiches *Screenen* der Prozessparameter ergab, dass die besten Resultate mit einer Polyesterpolyolmischung aus Desmophen 850 und dem Poly-HNA-900 in einer Umsetzung von Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1.4 und einem Ionomergehalt von 4.0 beziehungsweise 5.0 Gew.-% erreicht werden konnten. Es ergaben sich lagerstabile PU-Dispersionen, die für den Einbau von Silika-Nanopartikeln als Referenzmaterial dienten. Aus Zeitgründen konnte nicht jeder Parameter umfassend *gescreent* werden. Zum besseren Verständnis der Komplexität der untersuchten PU-Dispersionen soll folgende Aufzählung die variierbaren Prozessparameter zusammenfassen:

Präpolymer:	Art der Polyole	Art der Diisocyanate
	NCO/OH-Verhältnis	Polyesterpolyole
	Lösungsmittel	
Kettenverlängerung und Hydrophilierung:	Ionomergehalt	Kettenverlängerer
Dispergieren:	Temperatur	

7 Synthese, Funktionalisierung und Charakterisierung der Silika-Nanopartikel

Funktionalisierte Silika-Nanopartikel sollten synthetisiert und anschließend nach folgender Strategie mit den Hart- oder Weichsegmenten der wachsenden PU-Kette verbunden werden. Die Silika-Nanopartikel wurden anhand eines klassischen Stöber-Prozesses^[44] hergestellt und funktionalisiert, wobei die optimale funktionelle Gruppe für eine Anbindung an die PU-Matrix zunächst noch gefunden werden musste. Der Silikagehalt des resultierenden PU-Films sollte auf 20 Gew.-% eingestellt werden. Die Nanopartikel wurden durch dynamische Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

Die gewählte Synthesestrategie sah vor, dass zunächst Silika-Partikel in Ethanol hergestellt und entsprechend mit Amino-, Epoxy-, Isocyanat- oder Thiol-Gruppen funktionalisiert werden. Die Partikeldispersionen sollten durch Lösungsmittelaustausch schrittweise in Wasser umgespült und dem Acetonprozess im Dispergierschritt zugeführt werden (Abbildung 7.1). Die Innovation des Syntheseverfahrens stellt das Einbringen der Nanopartikel noch während der Herstellung der PU-Dispersion dar. Bei alternativen Systemen erfolgt der Eintrag erst nach vollständiger PU-Synthese und birgt das Risiko von Aggregaten.

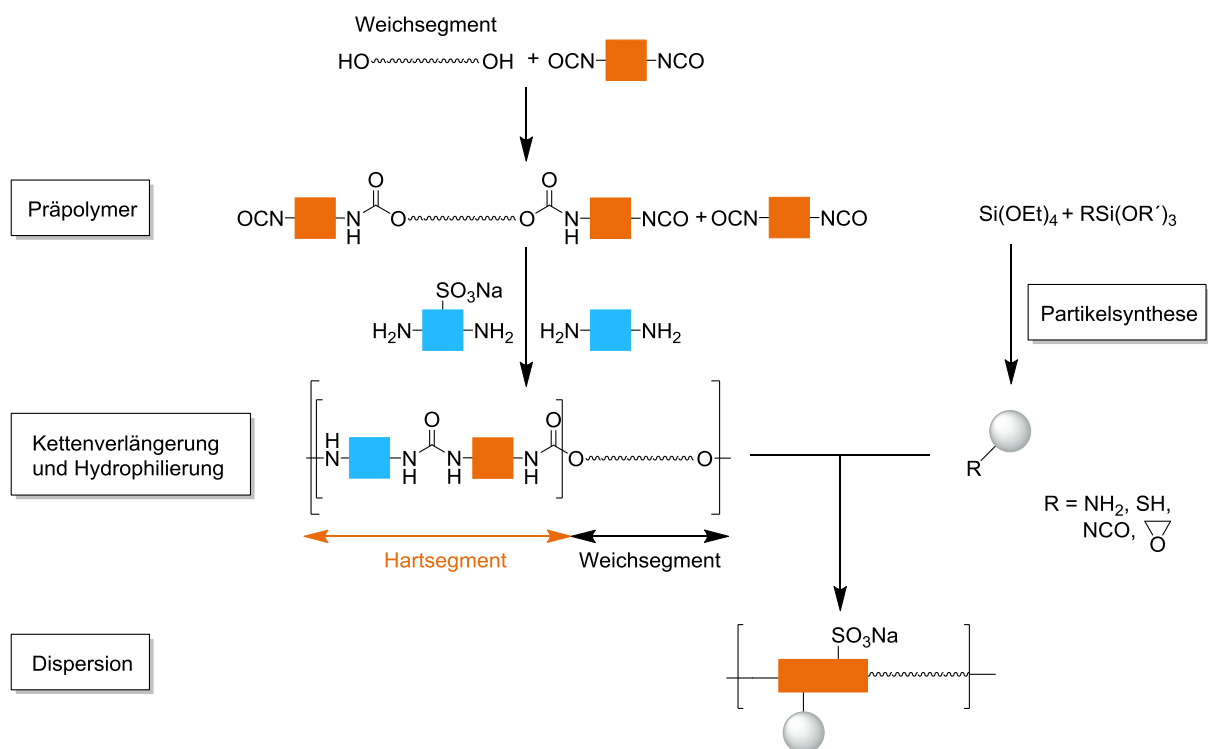


Abbildung 7.1 Verfahren zur chemischen Einbindung der Silika-Dispersionen in die PU-Matrix.

Die Rezepturen aus Kapitel 6 wurden so entwickelt, dass nach der Kettenverlängerung und Hydrophilierung rechnerisch noch aktive Isocyanate an den Kettenenden der Polyurethane vorhanden

sind. Um eine Anbindung an die SiO_2 -Partikel zu ermöglichen, wurde das Verhältnis zwischen NCO und NH_x basierend auf EDA und AAS auf 1.1 gesetzt. X fasst sekundäre und primäre Amine des Kettenverlängerers EDA und des Ionomers AAS zusammen. Abbildung 7.2 zeigt beispielhaft das IR-Spektrum einer eingetrockneten PU-Dispersion, aufgenommen zwei Stunden nach Beendigung der Synthese. Die antisymmetrische $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung kann bei 2250 cm^{-1} detektiert werden und beweist den Überschuss an Isocyanatgruppen.

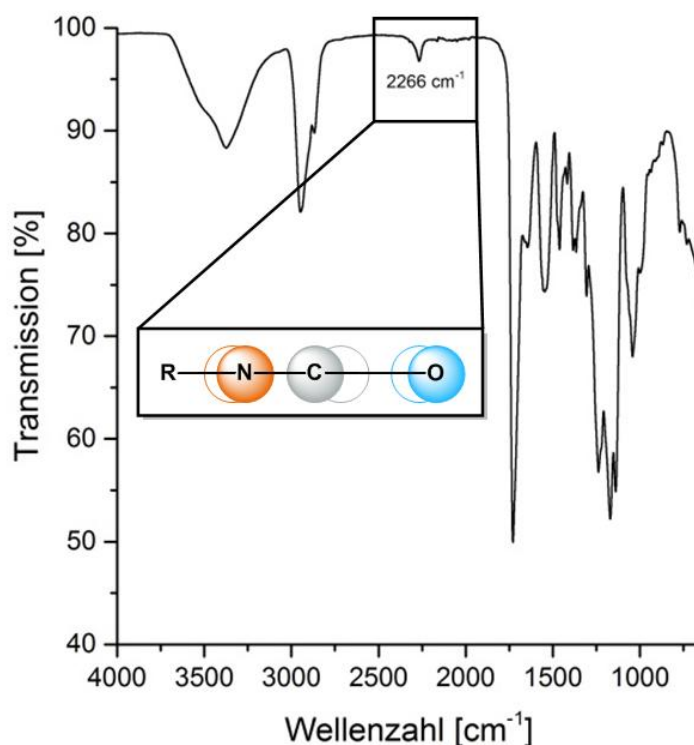


Abbildung 7.2 IR-Spektrum einer eingetrockneten PU-Dispersion zwei Stunden nach Beenden der PUD-Bildung.

Ausgehend von dieser Erkenntnis und der Tatsache, dass ein Lösungsmitteltausch die Silikadispersion aufgrund der Co-kondensation von Tetraethylorthosilikat (TEOS) nicht quantitativ von Wassermolekülen befreit, wurde auf die Synthese von Isocyanato-Silika-Nanopartikel verzichtet. Desweiteren müsste die wasserfreie NCO-modifizierte Silika-Partikeldispersion vor der Kettenverlängerung dem System hinzugefügt werden, was potentielle Fehlerquellen durch einen Wassereintrag birgt. Dadurch, dass während des Dispergierens des PU-Polymers ausreichend NCO-Gruppen vorhanden sind, wurden die Silika-Nanopartikeldispersionen im Verdünnungsschritt des Acetonprozesses zugegeben (Abbildung 7.1), bei welchem die Dispersion entsteht. Das hat den Vorteil, dass die SiO_2 -Dispersionen in Wasser umgespült und somit problemlos gelagert und gehandhabt werden können. Der Fremdeintrag in die Präpolymerlösung wurde mit dieser SiO_2 -Zugabevariante ausgeschlossen.

7.1. Die Wahl der funktionellen Gruppe von Silika-Nanopartikeln für PU-Dispersionen

Die Silika-Nanopartikel wurden im klassischen Stöber-Prozess hergestellt. Hierbei kondensiert Tetraethylorthosilikat (TEOS) über 24 h bei 35 °C in ammoniakalischem Ethanol zu SiO_2 -Partikeln (Abbildung 7.4), deren Durchmesser präzise durch den Gehalt an Ammoniak, Wasser, TEOS und der Reaktionstemperatur eingestellt wird. Der Einfluss der Eduktverhältnisse und Prozessparameter wurde bereits detailliert von zahlreichen Arbeitsgruppen analysiert.^[126,127,128,129] Ein Ausschnitt über die Vielfältigkeit der möglichen Partikelgrößen soll Abbildung 7.3 illustrieren. Zu erkennen ist die enorme Empfindlichkeit des Systems auf die Partikelgröße. Geringe Temperaturschwankungen oder Abweichungen der Eduktverhältnisse sorgen für eine Änderung des Partikeldurchmessers.

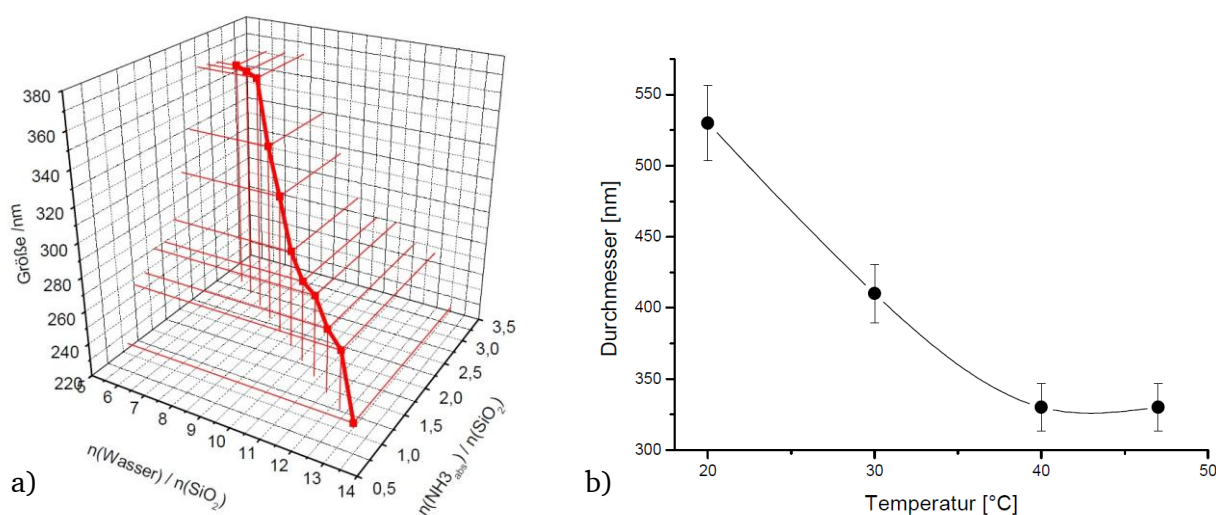


Abbildung 7.3 a) Abhängigkeit des SiO_2 -Partikeldurchmessers vom molaren Wasser- und Ammoniakanteil bei gleich bleibendem TEOS/Ethanol-Verhältnis und konstanter Temperatur. b) Temperaturabhängigkeit des SiO_2 -Partikeldurchmessers bei gleich bleibenden Prozessparametern.^[72]

Für die ausgewählten PU-Filme wurde ein möglichst kleiner Partikeldurchmesser der Silika-Partikel von 35 nm angestrebt, um Lichtstreuung im späteren Lack zu unterbinden und dadurch eine Trübung zu vermeiden. Hierzu wurde mit einem $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ von 13,7, einem $n(\text{NH}_3)/n(\text{SiO}_2)$ von 4,6 und einer Temperatur von 45 °C (4 h) und 35 °C (20 h) gearbeitet. Es wurde ein Feststoffgehalt von 1,12 Gew.-% eingestellt.^[130] Für die später analysierten SiO_2 -Partikel mit Himbeermorphologie zur Kratzerprävention durch selbstreinigende Oberflächen werden jedoch Partikelgrößen zwischen 80 und 500 nm benötigt. Die hierzu durchgeführten Synthesen werden im entsprechenden Kapitel 11 behandelt.

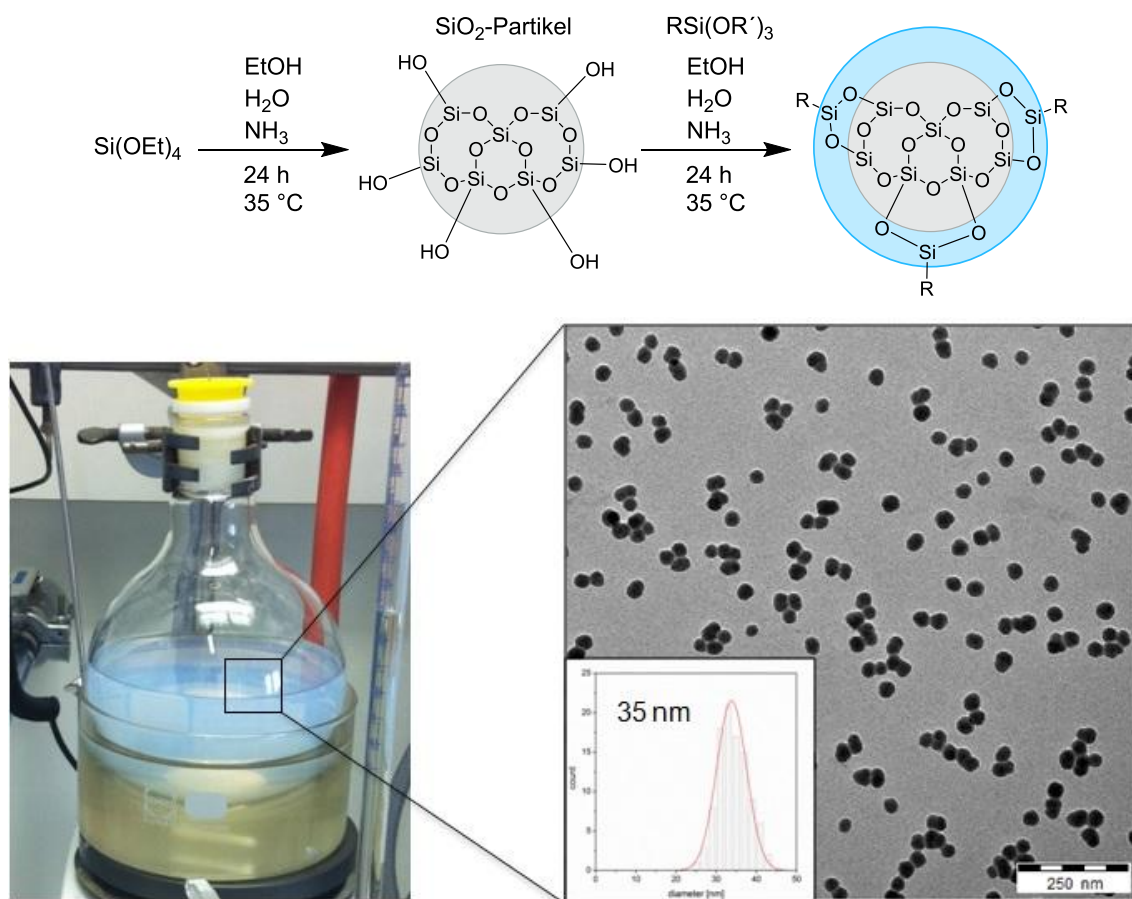


Abbildung 7.4 Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese und TEM Aufnahme der verwendeten $\text{SiO}_2(\text{DAPS})$ -Nanopartikel.

Im zweiten Reaktionsschritt wurde die Funktionalisierung der Partikeloberfläche für den Einbau in die Polymermatrix durchgeführt. Hierbei wurde (2-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) für Thiol-Gruppen, (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTES) und [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS) für Amino-Gruppen und (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) für Epoxid-Gruppen verwendet (Abbildung 7.5). Aus den oben genannten Gründen wurde auf eine Funktionalisierung mit NCO-Gruppen verzichtet. Die Konzentrationen der Funktionalisierungen wurden mit $0.07 \text{ mmol/g SiO}_2$ gering gehalten, um in der Spanne des Überschusses an NCO-Gruppen der Polymere zu liegen und einer Aggregation durch Änderung der Oberflächenpotentiale vorzubeugen. Kalkulatorisch werden mit dieser Konzentration circa 2650 funktionelle Gruppen pro Partikel realisiert.

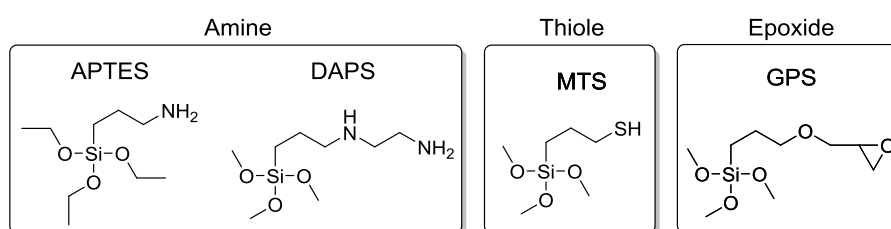


Abbildung 7.5 Auswahl an Funktionalisierungsreagenzien für Silika-Partikel.

Zur Kontrolle, ob die neuen Oberflächengruppen auch chemisch gebunden und ansprechbar sind, wurden spezifische Nachweise durchgeführt. Alle Dispersionen mussten vor den Nachweisreaktionen sorgfältig vom Synthesemmoniak befreit werden. Die Detektion von Amino-Gruppen erfolgte durch den Fluoreszenzmarker Fluoresceinisothiocyanat (FITC) in Anwesenheit von tertiären Aminen (Triethylamin). Dieser wird bei einer Wellenlänge von 492 nm angeregt und emittiert bei einer Wellenlänge von 518 nm deutlich erkennbar in Neongelb. Das FITC reagiert nun selektiv mit primären Amino-Gruppen, was für die SiO₂-Nanopartikel bedeutet, dass bei einer erfolgreichen Oberflächenbesetzung mit Aminen der Partikel fluoresziert. Die Partikel wurden mehrfach durch Zentrifugieren gereinigt, um sie von Farbstoffüberresten zu befreien. Wie in Abbildung 7.6 veranschaulicht, wurden aus den SiO₂-Partikeln chemisch adressierbare Amino-SiO₂-Partikel hergestellt.

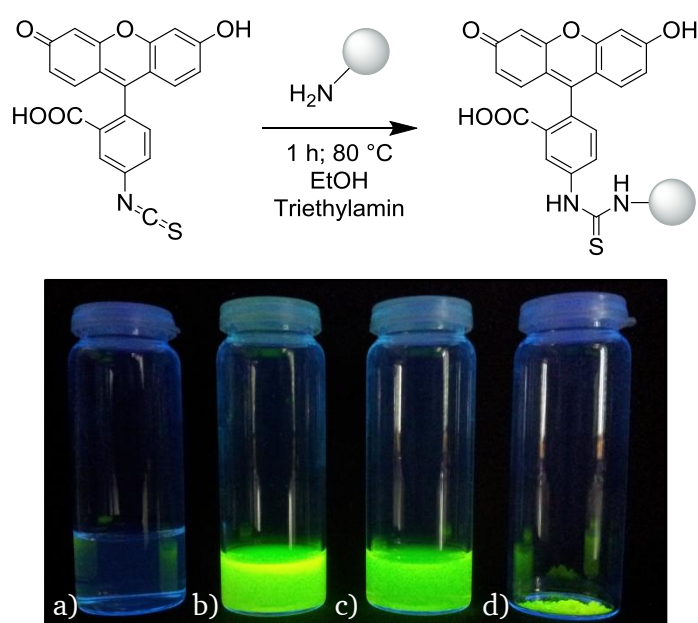


Abbildung 7.6 Nachweis von aktiven Aminogruppen auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Ausgangsdispersion; b) Nachweisreaktion; c) gereinigte Dispersion; d) eingetrocknete SiO₂-Partikel.

Die potentielle Epoxy-Funktionalisierung sollte als nächstes untersucht werden. Das Aufkondensieren des (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilans erfolgte analog zur beschriebenen Aminofunktionalisierung. Epoxide dagegen können durch 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (Preussmann Reagenz) nachgewiesen werden. Hierbei wird der Stickstoff des Pyridinrings in Anwesenheit von Epoxiden alkyliert. Dabei bildet sich ein konjugiertes π -System, das ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 560 nm besitzt und bei einem positiven Nachweis augenscheinlich die Lösung violett färbt (Abbildung 7.7).^[131]

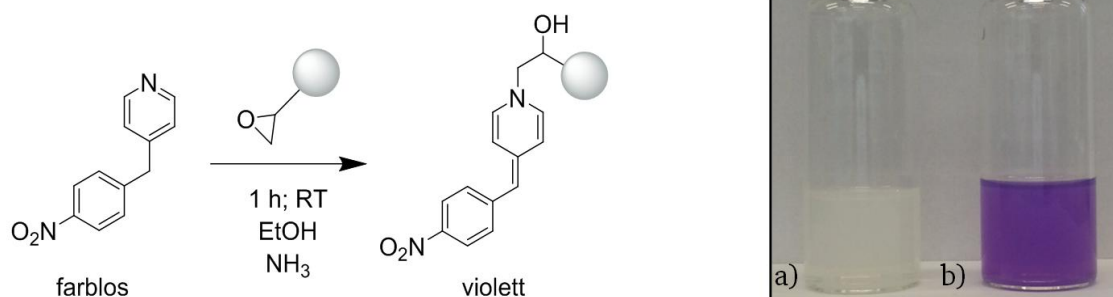


Abbildung 7.7 Nachweis von aktiven Epoxygruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Preussmann Reagenz. a) Partikeldispersion mit negativem Nachweis; b) Positiver Nachweis des reinen GPS als Referenz.

Wie der Nachweis jedoch zeigt, konnten mit der gewählten Synthesemethode keine aktiven Epoxidringe auf den SiO₂-Nanopartikeln aufgebracht werden (Abbildung 7.7). Grund hierfür war die Addition von nicht vollständig zu entfernenden Ammoniak an die Epoxid-Gruppe. Die dabei entstandenen primären Amine wurden zur Kontrolle erfolgreich mit FITC nachgewiesen (Abbildung 7.8). Dies bedeutet ein Ausscheiden der Epoxy-Funktion für die Funktionalisierung der Nanopartikel unter den gewählten Konditionen.

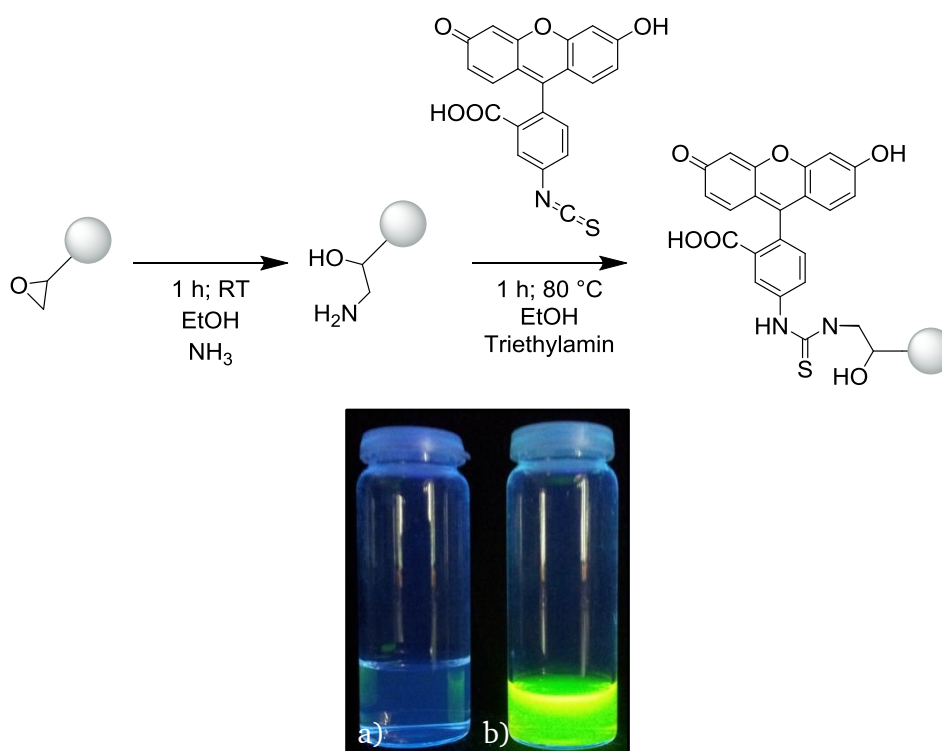


Abbildung 7.8 Nachweis von aktiven Aminogruppen ausgehend von der GPS Funktionalisierung auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis von Aminen.

Die Thiol-Gruppen wurden mit dem gleichen Verfahren und der gleichen Konzentration wie die Amino-Gruppen auf die SiO₂-Partikel aufgebracht. Der Nachweis erfolgte mit 5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure), dem Ellmanns Reagenz, das bei Anwesenheit von Thiolen eine farbgebende Gruppe abspaltet, die ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 412 nm besitzt und somit die Lösung gelb färbt. Auch dieser Nachweis war positiv, so dass für künftige Synthesen auch die Thiol-Funktionalisierung zur Verfügung stand (Abbildung 7.9).^[132,133]



Abbildung 7.9 Nachweis von aktiven Thiolgruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Ellmanns Reagenz. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis.

In diesem Kapitel wurde die Funktionalisierung der Silika-Partikel mit Epoxy-, Amino- und Thiol-Gruppen erfolgreich durchgeführt und mit Farbreaktionen, die für die jeweiligen funktionellen Gruppen selektiv sind, qualitativ nachgewiesen. Diese qualitativen Nachweisreaktionen werden in den vorgestellten Beispielen nicht durch die SiO₂-Partikel beeinflusst. Grundsätzlich komplexer sind diese Nachweisreaktionen für quantitative Bestimmungen von funktionalisierten SiO₂-Dispersionen. Aus diesem Grund wird im folgenden Exkurs 7.2 detailliert auf die Problematik der nicht trivialen quantitativen Analyse funktioneller Gruppen auf anorganischen Trägermaterialien eingegangen. Weiterhin soll die besondere Bedeutung solcher Grenzflächensysteme herausgestellt werden.

7.2. Exkurs: Methoden zur Charakterisierung funktioneller Gruppen an Grenzflächen

Die Modifikation von Oberflächen findet seit langem großes Interesse in der akademischen und wirtschaftlichen Welt. So ist eine dünne Grenzschicht befähigt, dem Trägermaterial völlig neue Eigenschaften zu verleihen. Im medizinischen Sektor werden beispielsweise Implantate Oberflächenmodifiziert, um eine Biokompatibilität mit dem menschlichen Immunsystem zu gewährleisten.^[134,135] So werden Entzündungen und Unverträglichkeiten nach einem Eingriff reduziert. Im Schiffsbau wird das Aufwachsen von Algen und Muscheln oder das Korrodieren des Schiffsrumpfs wegen der Erhöhung des Strömungswiderstandes durch Antifouling-Lacke verhindert.^[136,137] Andere durch die Oberfläche schaltbare Eigenschaften sind Öl/Wasser-Benetzbarkeit^[138] oder Adhäsion^[139,140]. Filteranlagen besitzen spezielle Andockstellen für herauszufilternde Metallionen und werden bei der Abwasserreinigung eingesetzt.^[141,142] All diese Beispiele haben gemeinsam, dass ihre Oberfläche maßgeblich die Wechselwirkung des Materials mit der Umwelt beeinflusst. Gerade in der Kombination mit dem aufkommenden Interesse an Nanomaterialien, beispielsweise als schaltbarer Katalysatorträger^[143], ist eine vollständige Untersuchung der Oberfläche unumgänglich. Für die äußere Beschaffenheit von Nanopartikeln existieren zahlreiche leistungsstarke Methoden zur Charakterisierung. Die Partikelgröße ist zugänglich durch dynamische Lichtstreuung^[144], Rasterelektronenmikroskopie^[145] oder Transmissionselektronenmikroskopie^[71]. Das Porenvolumen poröser Körper wird präzise durch die BET-Analyse charakterisiert.^[146,147] Um ein Vielfaches komplizierter erweist sich allerdings die für das Verständnis dringend notwendige Analyse von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von mikro- und nanometerskaligen Substraten. Oft stellen gerade in homogenen Lösungen einfache Quantifizierungen für Nanomaterialien wegen beispielsweise eines Brechungsindexunterschieds^[144] oder Oberflächenladungen große Herausforderungen dar. Gängige Methoden für Oberflächenanalysen von funktionellen Gruppen sind FTIR^[145,148,149], NMR^[150] und Festkörper NMR^[151]. Doch reichen bei diesen spektroskopischen Analysen die Nachweisgrenzen nicht immer für eine quantitative Aussage aus. Besonders oberflächensensitive Methoden dagegen sind die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)^[145,149,152,153] oder die Bestimmung des Zeta-Potentials^[149,154]. Untergeordnete Rollen spielen *Host-Guest*-Wechselwirkungen^[155], Konduktometrie^[151], Titrationen^[151,152,156] oder die Elementaranalyse^[157]. Eine direkte Detektion der wirklich verfügbaren funktionellen Gruppen wird durch die Fluoreszenzspektroskopie^[145,152,158] und UV-Vis Spektroskopie^[149,152,159] ermöglicht. Hierfür existieren zahlreiche UV-Vis-Farbstoffe und teilweise kostspielige Fluoreszenzmarker, die auf die unterschiedlichsten organischen Gruppen ansprechen.^[149] Im folgenden Kapitel wird eine quantitative Bestimmung von oberflächengebundenen Thiol-Gruppen unter der Verwendung von UV-Vis Spektroskopie in der Kombination mit isorefraktiven Medien im Detail besprochen.

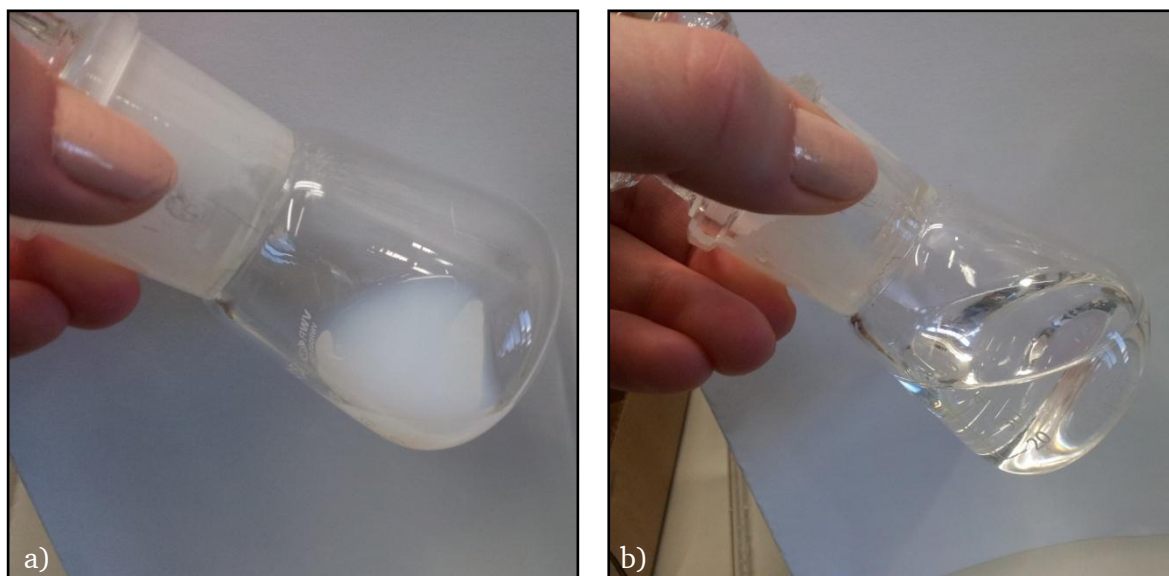


Abbildung 7.11 Einstellen des isorefraktiven Lösungsmittel für Silika-Dispersionen. a) Wässrige Silika(MTS)-Dispersion; b) isorefraktive DMSO/H₂O Silika(MTS)-Dispersion.

Für die Erstellung der Kalibriergerade wurde eine 1.67 mmol/L Stammlösung aus (2-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) in einem Gemisch aus Wasser und DMSO (1 : 2.29) angesetzt. Das Ellmanns Testreagenz 5,5'-Dithiobis-2-nitrobenzoesäure (DTNB) wurde in einer Konzentration von 10.02 mmol/L im isorefraktiven Gemisch hergestellt und zugegeben. Die Pipettivorschrift wird in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Inkubationszeit betrug 20 min.

Tabelle 7.1 Pipettivorschrift zur Ermittlung der Kalibriergerade des Thiols MTS mit DTNB.

Thiol- Stammlösung [μL]	DTNB- Stammlösung [μL]	Wasser/DMSO (1 : 2.29) [μL]	Gesamtvolumen [μL]	Thiol-Konz. [mmol/L]
0	100	3000	3100	0.0000
120	100	3000	3220	0.0622
150	100	3000	3250	0.0771
180	100	3000	3280	0.0916
210	100	3000	3310	0.1060

Das Maximum der Absorption lag bei einer Wellenzahl von 448 cm⁻¹ und wurde als Referenzpunkt für die Kalibriergerade verwendet. Die gemessenen Werte des UV-Vis Experiments sind in Tabelle 7.2 abgebildet.

Tabelle 7.2 Absorptionen der Verdünnungsreihe von DTNB und MTS in Wasser/DMSO (1 : 2.29).

Thiol-Konz. [mmol/L]	Absorption _{$\lambda=448\text{cm}^{-1}$}
0.0000	0.0000
0.0622	0.1483
0.0771	0.2013
0.0916	0.2413
0.1060	0.2781
0.1120	0.2910

Durch Auftragen der Thiol-Konzentration gegen die Absorptionen der Verdünnungsreihe bei 448 cm^{-1} mit anschließender linearer Regression wird die Kalibriergerade für das gewählte System erhalten (Abbildung 7.12). Es resultiert ein Extinktionskoeffizient von $2.5942\text{ L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm})$. Dieser liegt weit unterhalb des von Ellman beschriebenen Extinktionskoeffizient von $13.6\text{ L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm})$.^[133] Wichtig bei der Betrachtung ist der Effekt des Lösungsmittels. DMSO besitzt einen Quench-Effekt auf die optischen Eigenschaften und reduziert somit die gemessenen Absorptionen.^[164] Die dargestellte Kalibriergerade für den Nachweis von Thiol-Gruppen mit DTNB gilt also nur exakt für das $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ gepufferte Wasser:DMSO-Gemisch (1 : 2.29) mit einem Brechungsindex von 1.4339 bei einer Inkubationszeit von 20 min bei Raumtemperatur.

$$A_{\lambda=448\text{cm}^{-1}} = 2.5942\text{ L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}) \cdot c \cdot d \text{ mit } R^2 = 0.9992.$$

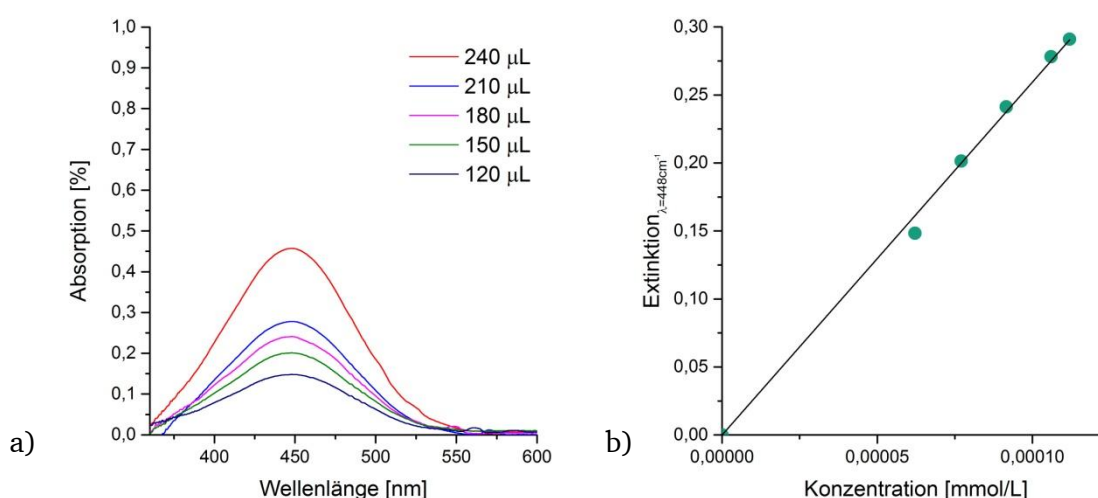


Abbildung 7.12 a) Kalibrierspektren von MTS und DTNB in Wasser/DMSO (1 : 2.29). b) Kalibriergerade von DTNB.

Für die quantitative Oberflächenbestimmung der Silika-Nanopartikel wurde die Pipettivorschrift aus Tabelle 7.3 eingesetzt.

Tabelle 7.3 Thiol-Konzentrationsbestimmung der Silika-Probe.

SiO ₂ (MTS)- Stammlösung [μL]	DTNB- Stammlösung [μL]	Wasser/DMSO (1 : 2.29) [μL]	Gesamtvolumen [μL]	Thiol-Konz. _{theo.} [mmol/L]
0	100	3000	3100	0.0000
240	100	3000	3340	0.0654

Die Thiol-Konzentration der SiO₂(MTS)-Stammlösung wurde im isorefraktiven Lösungsmittel auf 0.9099 mmol/L mit einem Brechungsindex von 1.4339 eingestellt. Diese isorefraktive Stammlösung enthielt einen Feststoffgehalt von 5.42 mg SiO₂(MTS)/mL. Nach dem Verdünnen gemäß Tabelle 7.3 wurde eine UV-Vis-Testlösung mit einer theoretischen Thiol-Konzentration von 0.0654 mmol/L erhalten. Es wurde eine Absorption von 0.1851 gemessen, abzüglich der Reststreuung von 0.0206 verblieb eine Absorption von 0.1644 (Abbildung 7.13). Diese entspricht einer Konzentration bei einem Extinktionskoeffizienten von 2.5942 L/mmol·cm von 0.0634 mmol/L. Der Messwert weicht lediglich 3.06 % vom kalkulatorischen Ergebnis ab und beweist die enorme Genauigkeit der vorgestellten Methode. Die auf die Trockenmasse der SiO₂(MTS)-Partikel bezogene Thiol-Konzentration betrug 0.16 mmol SH/g SiO₂.

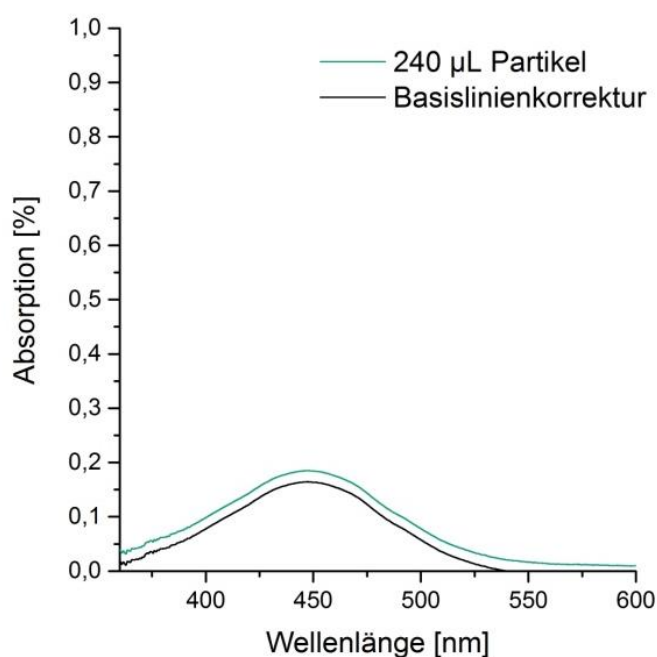


Abbildung 7.13 UV-Vis-Spektrum der zu untersuchenden SiO₂(MTS)-Partikeldispersion vor (grün) und nach der Basislinienkorrektur (schwarz).

Anhand dieser Messung wurde bewiesen, dass nicht nur die Anbindung der Funktionalisierungsreagenzien für SiO₂-Partikel erfolgreich durchgeführt wurde, sondern auch der exakte Gehalt an Oberflächengruppen auf dem Substrat bestimmt werden konnte. Diese generelle Methode kann auf beliebige Farbstoff-Silika-Systeme übertragen werden und stellt eine leistungsstarke quantitative Bestimmung dar.

7.4. Fazit – Auswahl und Charakterisierung der Silika-Nanopartikel

Nach den Kontrollexperimenten ergab sich, dass für eine Funktionalisierung, die den Einbau der Silika-Partikel in das PU-Polymer gewährleistet, Amino- und Thiol-Gruppen zur Verfügung standen. Epoxid-Gruppen waren unter den gewählten Bedingungen nicht ratsam, da die Ringöffnung zum Alkoholamin beobachtet wurde. (2-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) und (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTES) waren potentiell denkbar, aber aufgrund ihrer Monofunktionalität wurde [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS) als Funktionalisierungsreagenz bevorzugt. Während MTS und APTES die laufende Polymerkette terminieren, ist DAPS wegen seiner primären und sekundären Aminogruppe grundsätzlich zur Kettenfortpflanzung befähigt und kann als „Silika-Partikel funktionalisierter Kettenverlängerer“ angesehen werden. Desweiteren neigen die Thiol-Gruppen leider in Anwesenheit von Luftsauerstoff zur Bildung von Thiolbrücken und zeichnen sich somit durch eine geringe Lagerstabilität aus. Alle für die PU-Dispersion verwendeten SiO₂-Nanopartikel wurden mit einer Konzentration von 0.07 mmol DAPS/g SiO₂ funktionalisiert und in Wasser umgespült. Im Folgenden wurden SiO₂(DAPS)-Partikeldispersionen mit einem Feststoffgehalt von 5.7 Gew.-% und einem Durchmesser von 35 nm verwendet.

Desweiteren wurde mit der UV-Vis-Spektroskopie in isorefraktiven Medien eine hervorragende Methode zur Quantifizierung von organischen funktionellen Gruppen auf Silika-Nanopartikeln gefunden. Das detaillierte Vorgehen wurde exemplarisch für den Nachweis von Thiol-Gruppen in diesem Kapitel erläutert.

8 Silikagefüllte PU-Dispersionen – Schrittweise Erhöhung des SiO₂-Gehalts

Um den optimalen SiO₂-Gehalt und dessen Effekt auf die PU-Dispersion zu überprüfen, wurde zunächst eine schrittweise Steigerung der SiO₂-Konzentration der einfachsten PU-Dispersion durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde Poly-HNA-900 (125 OHZ) mit IPDI im NCO/OH-Verhältnis von 1.4 umgesetzt. Die Kettenverlängerung und Hydrophilierung erfolgte mit EDA und AAS mit einer Ionomerkonzentration von 4.0 Gew.-%. Der Überschuss an NCO-Gruppen betrug während des Reaktionsschritts NCO/NH_x=1.1. Beim Verdünnen wurde anstelle von Wasser eine SiO₂(DAPS)-Partikeldispersion mit einem Durchmesser von 35 nm verwendet. Der finale Gehalt an Nanopartikeln wurde in verschiedenen Versuchen sukzessiv bis auf einen Maximalwert von 20 Gew.-% SiO₂ im getrockneten PU-Film erhöht (Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit schrittweiser Erhöhung des Silikagehalts.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO ₂ -Gehalt [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
a) PUDI-005-II	125	0.0	90	-26.9	134.8
b) SIPUD-004-I	125	3.4	90	-26.3	132.6
c) SIPUD-005-I	125	6.8	54	-29.7	140.7
d) SIPUD-006-I	125	11.0	83	-25.9	131.5
e) SIPUD-008-I	125	20.0	67	-27.3	129.7

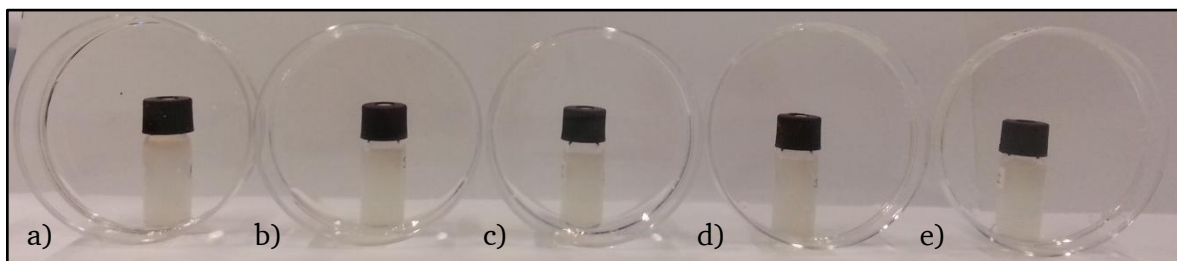


Abbildung 8.1 Optische Beurteilung der Transparenz bei steigendem SiO₂(DAPS)-Gehalt des Polymerfilms.

Der SiO₂-Gehalt wurde nicht weiter erhöht, da der Feststoffgehalt der Silika-Dispersionen zum Verdünnen der PU-Dispersion mit einer Konzentration von 5.7 Gew.-% einen Maximalwert darstellte. Höhere Konzentrationen wären nur durch Aufkonzentrieren bei gleichzeitigem Zusatz von Dispergierhilfsmitteln, die eine Anbindung an die Polymerkette verhindern, möglich gewesen. Ein Überschreiten der Konzentration von 5.7 Gew.-% ohne Dispergiermittel sorgte für Aggregate der Nanopartikel, was sich wiederum negativ auf die Transparenz des PU-Films auswirkte. Dieser Fakt limitierte auch den Feststoffgehalt der PU-Dispersionen auf 20 Gew.-%, dieser könnte jedoch nachträglich durch Einengen erhöht werden. Für die durchgeführten Versuche wurde dieser zusätzliche Schritt

nicht durchgeführt, da mit den eingestellten Konzentrationen von 20 Gew.-% problemlos gearbeitet werden konnte. Durch die verdünnte Zugabe der Nanopartikel und deren Einbau als Harnstoffgruppe in die Polymermatrix kommt es zu einer kaum wahrnehmbaren Beeinträchtigung der Transparenz (Abbildung 8.1), was wiederum eine gleichmäßige Verteilung der SiO₂(DAPS)-Partikel bedeutet. Tendenziell wurde festgestellt, dass mit der Zugabe von Nanopartikeln der Gesamtdurchmesser der PU-Partikel leicht sinkt. Im Folgenden wurde deshalb der Effekt der anorganischen Partikel auf PU-Dispersionen näher untersucht. Gleichzeitig wurde auf die komplexeren Referenzrezepturen aus Kapitel 6 mit Polyolmischungen in der Präpolymerphase umgestiegen, da die Filmeigenschaften dieser PU-Filme wegen der höheren Glastemperaturen für Lackschichten geeigneter sind.

8.1. Silikagefüllte PU-Dispersionen – Effekt der SiO₂-Partikel

PUDI-011-I war in der Basisrezeptur Phase aufgrund des Partikeldurchmessers von 266 nm und der damit verbundenen Sedimentationsneigung uninteressant, obgleich der PU-Film eine T_{g1} des Weichsegments von 19.3 °C besitzt. Die Verfilmungstemperatur liegt also knapp unter der Raumtemperatur, weshalb die Dispersion noch im Zusammenspiel mit den Nanopartikeln erprobt wurde.

Neben der Referenz wurde zusätzlich eine silikahaltige Dispersion mit unfunktionalisierten Silika-Nanopartikeln hergestellt (Tabelle 8.2). Damit sollte überprüft werden, ob eine Funktionalisierung der Nanopartikel überhaupt notwendig ist. Denn rein theoretisch könnten die NCO-Endgruppen der Polyurethane auch mit freien OH-Gruppen auf der SiO₂-Partikeloberfläche reagieren.

Tabelle 8.2 Einfluss der Funktionalisierung von SiO₂-Nanopartikel auf die PUD-Eigenschaften.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO ₂ -Gehalt [Gew.-%]	Funktiona- lisierung	Durchmesser [nm]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
PUDI-011-I	200	0.0	-	266	19.3	135.0
SIPUD-017-I	200	20.0	Keine	149	40.2	118.3
SIPUD-016-I	200	20.0	DAPS	47	44.3	122.4

Betrachtet man die Ausgangsdispersion ohne Zusätze von Silika-Partikeln, liegt der durchschnittliche Partikeldurchmesser bei 266 nm. Verwendet man dagegen eine unfunktionalisierte SiO₂-Dispersion im Verdünnungsschritt der Synthese, kann der durchschnittliche Partikeldurchmesser auf 149 nm deutlich herabgesetzt werden. Werden die SiO₂-Partikel um Amino-Gruppen erweitert, konnte eine zusätzliche Reduzierung des Durchmessers auf 47 nm detektiert werden (Abbildung 8.2). Die über die PU- und SiO₂-Partikel gemittelten Partikeldurchmesser müssen wegen der Mischung der Partikelspezies aus organischen und anorganischen Partikeln in Relation zu einander gesehen werden. Durch die Zugabe unmodifizierter SiO₂-Partikel wurde ein geeignetes Referenzsystem erhalten. Vergleicht man nun das

Partikelgemisch aus SIPUD-017 mit der Dispersion SIPUD-016, in der die modifizierten SiO₂-Partikel einpolymerisiert wurden, kann der positive Effekt der modifizierten SiO₂-Partikel auf die Partikelgrößenverteilung der PU-Dispersion direkt nachgewiesen werden.

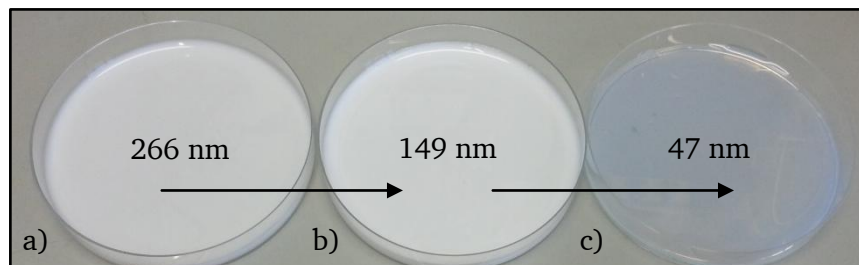
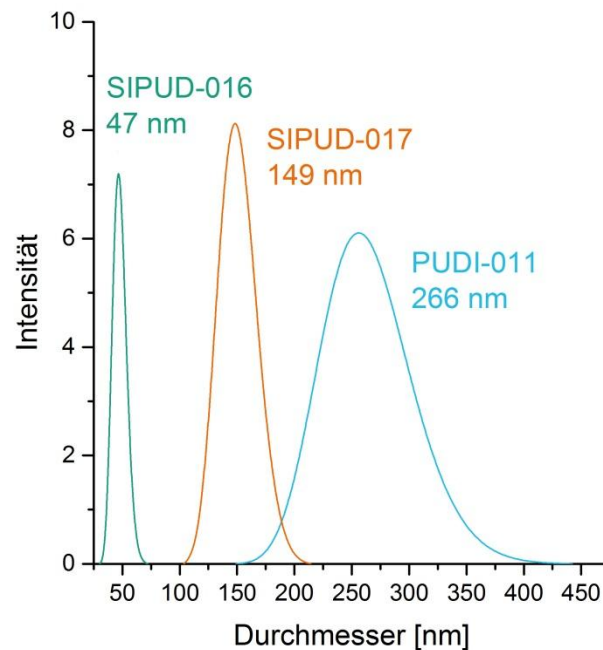


Abbildung 8.2 Auswirkung der Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel auf den Partikeldurchmesser der PUD: a) keine SiO₂-Partikel; b) unfunktionalisierte SiO₂-Partikel; c) SiO₂(DAPS)-Partikel.

Im Acetonprozess tritt beim Verdünnen der Polymerlösung ab einer bestimmten Konzentration eine Phaseninversion auf, die ionischen Gruppen kehren sich zum Dispergiermedium Wasser, während das hydrophobe Polymer eingekapselt wird. Die PU-Partikel werden folglich zu Beginn dieses Schritts ausgebildet. Werden dem gelösten Polyurethan beim Verdünnen Keimstellen in Form von SiO₂-Partikeln zur Verfügung gestellt, binden die NCO-terminierten Polymere an den OH-Gruppen auf den überzähligen Silikaoberflächen. Die gleiche Menge Polymer verteilt sich nun gleichmäßig auf die SiO₂-Nanopartikel, die resultierende Durchschnittspartikelgröße sinkt somit erheblich. Stattet man die Silika-Nanopartikel mit Amino-Gruppen aus, kann der Effekt weiter gesteigert werden. Die Reaktivität von Isocyanaten mit Aminen liegt um Größenordnungen höher als die der Hydroxygruppen, so dass

die Aufteilung des Polyurethans schneller und damit effektiver auf die $\text{SiO}_2(\text{DAPS})$ -Partikel erfolgt. Darüber hinaus waren im Falle der unmodifizierten SiO_2 -Partikel deutliche Ablagerungen von reinem Siliziumdioxid an Rührwerk und Reaktorwand zu erkennen, welche im Fall der modifizierten $\text{SiO}_2(\text{DAPS})$ -Partikel nicht auftraten (Abbildung 8.4). Diese Erkenntnis spricht für einen Einbau der Partikel in die Polymermatrix und verdeutlicht, dass die Funktionalisierung mit NH_x zwingend erforderlich ist. Um die Verteilung der SiO_2 -Partikel im PU-Film mit der Transmissionselektronenmikroskopie zu untersuchen, wurden von den Filmen mit Ultramikrotomie Dünnschnitte mit einer Dicke von 60 nm angefertigt (Abbildung 8.3). In den TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Silika-Partikel mit Aminofunktionalisierung flächiger über den Dünnschnitt verteilt sind. Die unmodifizierten Silika-Partikel tendieren zum Aggregieren, was zu breiteren Leerstellen im Polymerfilm führt.

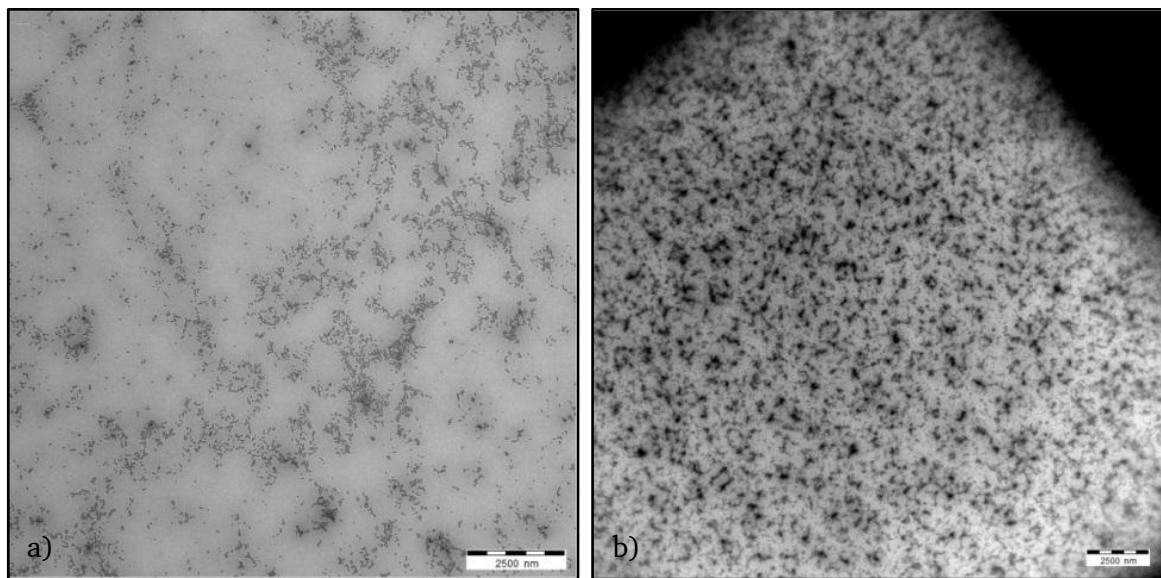


Abbildung 8.3 TEM-Aufnahme von 60 nm Ultramikrotomschnitten. Verteilung der SiO_2 -Nanopartikel im PU-Film. a) unfunktionalisierte SiO_2 -Partikel; b) DAPS-funktionalisierte SiO_2 -Partikel.

Die Amino- SiO_2 -Partikel agieren nicht nur als Dispergierhilfsmittel, sondern reduzieren durch ihre Funktionalität auch Ablagerungen an den Reaktionsgefäßen. Dadurch wird der Einbau der Silika-Partikel in die PU-Matrix veranschaulicht. Darüber hinaus erfolgt durch die Funktionalisierung eine optimale Verteilung in der Polymermatrix.

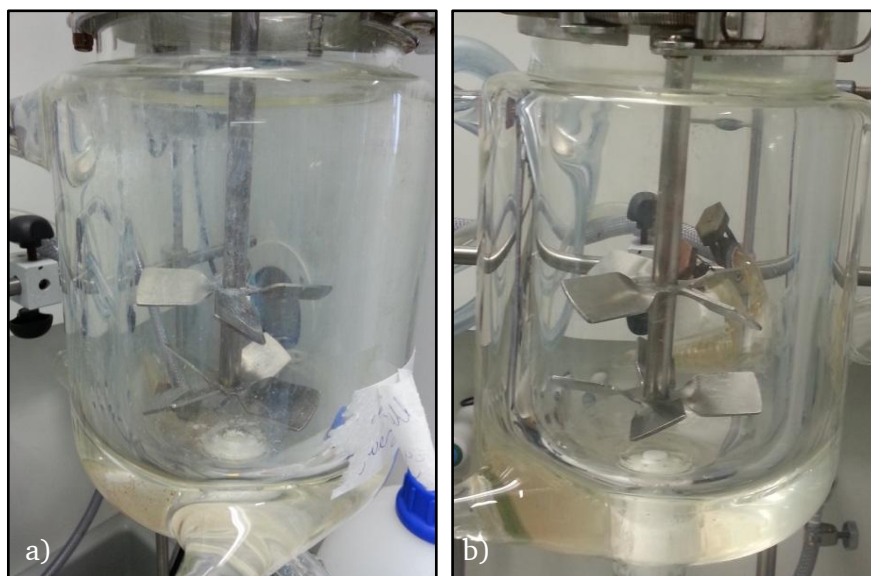


Abbildung 8.4 Darstellung des Einfluss von aminofunktionalisierten SiO_2 -Partikel (b) gegenüber reinen SiO_2 -Nanopartikel (a).

8.2. Silikagefüllte PU-Dispersionen – SiO_2 -haltige Referenzdispersionen

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Silika-Nanopartikel wurden auf die beiden Basisrezepturen PUDI-017-II und PUDI-013-I aus Kapitel 6 übertragen. Die Kenndaten sind Tabelle 8.3 zu entnehmen, dabei bilden PUDI-011/SIPUD-016, PUDI-017/SIPUD-014 und PUDI-013/SIPUD-012 Paare mit gleicher PU-Zusammensetzung mit (SIPUD) und ohne (PUDI) Silikapartikel.

Tabelle 8.3 Übersicht der Eigenschaften von SiO_2 (DAPS)-haltigen und reinen PUD.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO_2 -Gehalt [Gew.-%]	Ionomergehalt	Durchmesser [nm]	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]
PUDI-011-I	200	0.0	4.0	266	19.3	135.0
SIPUD-016-I	200	20.0	4.0	47	44.3	122.4
PUDI-017-II	200	0.0	5.0	149	35.6	114.3
SIPUD-014-I	200	20.0	5.0	59	38.0	122.1
PUDI-013-I	172	0.0	4.0	59	-0.4	133.9
SIPUD-012-I	172	20.0	4.0	24	5.8	135.2

Die Charakterisierung soll anhand der Dispersion SIPUD-012-I erläutert werden. Wie in Abbildung 8.5 veranschaulicht, bleibt die Transparenz der Filme trotz des hohen Silikagehalts von 20.0 Gew.-% erhalten. Quantitative Transparenzmessungen werden im Kapitel 10 erläutert. Diese bestätigen, dass durch den Einbau der SiO_2 -Nanopartikel in die Polyurethanmatrix keine Beeinträchtigung der Transparenz erfolgt.

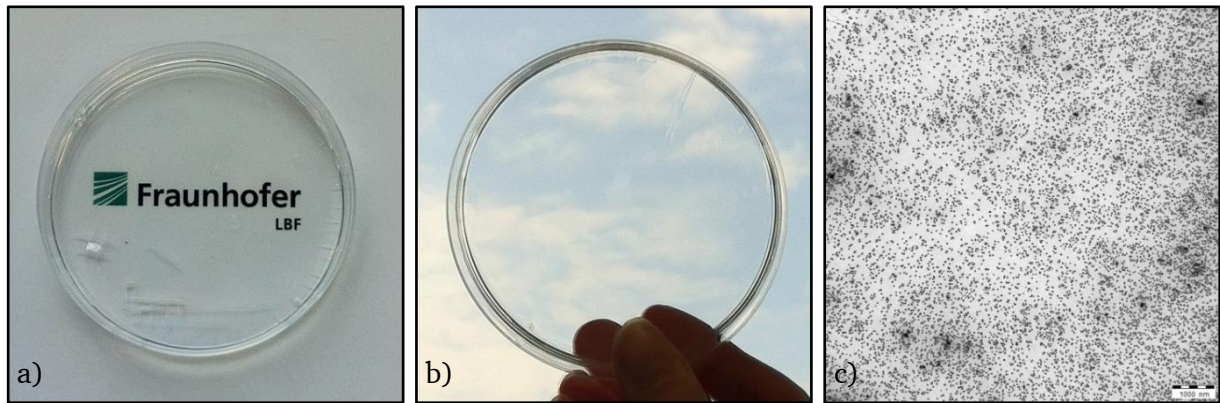


Abbildung 8.5 Optische Veranschaulichung der ungetrübten Transparenz silikahaltiger PUD (a/b) aufgrund der homogenen Verteilung im Dünnschnitt des Polymerfilms (c).

Um zu prüfen, ob die zugegebene Menge SiO_2 (DAPS)-Nanopartikel quantitativ im Polymerfilm auftaucht, wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt (Abbildung 8.6). Die Film-Proben wurden im Stickstoffstrom auf 750°C erhitzt, während die Gewichtsabnahme detektiert wurde. Es wurde ein Masseverlust von circa 80 % gemessen, dies entspricht dem kalkulatorischen Wert.

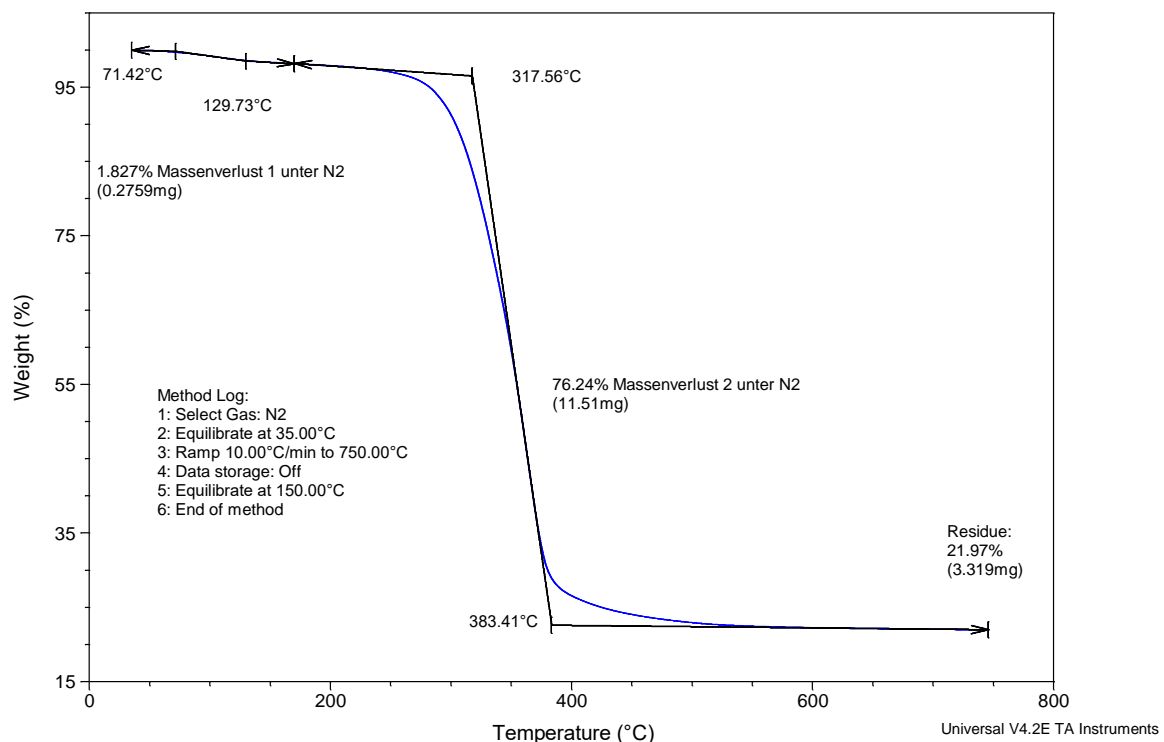


Abbildung 8.6 TGA-Messung zur Bestimmung des Silikagehalts über den Restgehalt der Verbrennung.

Die hohe Transparenz des Filmes spricht für eine erfolgreiche homogene Verteilung der Silika-Nanopartikel in der Polymermatrix. Mit Hilfe des 60 nm Dünnschnitts der Probe (Abbildung 8.5) lässt sich gut die Ursache für die geringe Trübung erklären. Die Silika-Nanopartikel bilden nur vereinzelt Aggregate aus, die für eine Lichtstreuung sorgen, der Hauptteil liegt fein verteilt in der Probe vor.

8.3. In-situ-Erzeugung der SiO₂-Partikel

Ein praktischer Vorteil wäre die in-situ Herstellung von Silika-Nanopartikeln in der Polyurethandispersion. Die Verlagerung der Produktion der Silikapartikel direkt in die Herstellung der PU-Dispersion würde den bislang separat vorgeschalteten Syntheseschritt umgehen. Dazu wurden im Präpolymersschritt die gleichen Silane, wie in Kapitel 7.1 beschrieben, in das Hart- oder Weichsegment der wachsenden PU-Kette eingebaut. Die PU-Dispersionen wurden analog zum Abschnitt 8.1 in Wasser dispergiert, um durch Zugabe von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Ammoniak (NH₃) nachgeschaltet die SiO₂-Synthese einzuleiten. Dabei wurden zwei Strategien verfolgt. Die erste Strategie sah den Einbau von Amino- und Thiol-Silanen im Hartsegment vor, während bei der zweiten Strategie Isocyanato- und Epoxy-Silane in das Weichsegment eingebaut wurden (Abbildung 8.7).

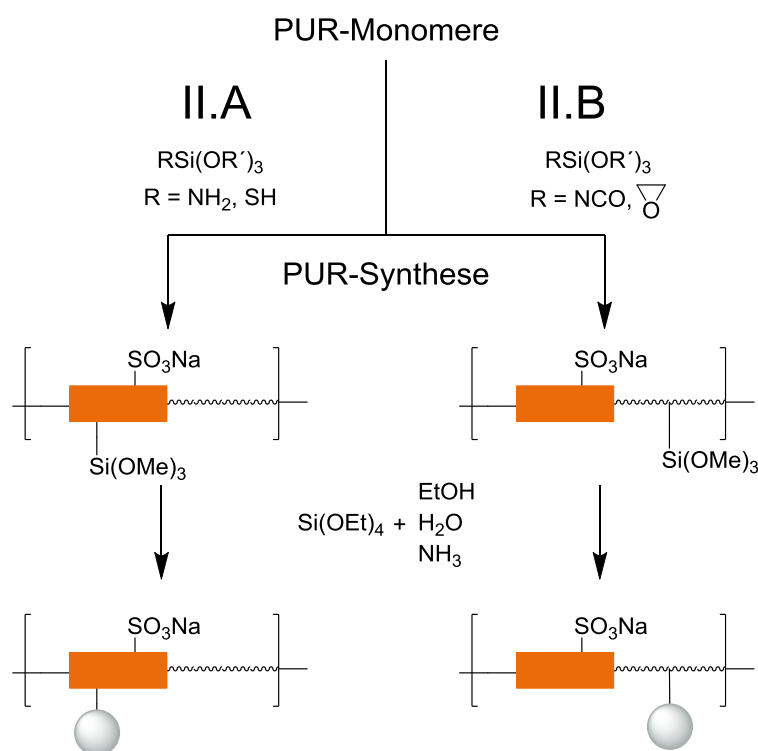


Abbildung 8.7 Darstellung der Strategie II zur in-situ Synthese silikahaltiger PUD.

Die Auswahl des Silanes fiel auf [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS), da die primäre und sekundäre Aminogruppe des Reagenzes eine Kettenfortpflanzung ermöglicht und das Silan seine Leistungsfähigkeit in dem vorangegangenen Abschnitten bewiesen hat.

Der Syntheseweg:

Das Präpolymer wurde aus Poly-HNA-900 (OHZ 125) und Isophorondiisocyanat (IPDI) im NCO/OH-Verhältnis 1.4 aufgebaut. Die anschließende Kettenverlängerung gliederte sich in zwei Teilschritte aus. Zuerst wurde DAPS dem Präpolymer hinzugefügt, um Ankergruppen für die spätere Kondensation von TEOS im Polymer zu platzieren. Im Anschluss wurde in der Präpolymerphase durch Zugabe von TEOS die Keimbildung eingeleitet. Im nächsten Teilschritt erfolgte die reguläre Kettenverlängerung und Hydrophilierung mit EDA und AAS (4.0 Gew.-%). Im Verdünnungsschritt wurde behutsam 2.3 %iges ammoniakalisches Wasser verwendet, um die SiO₂-Partikelbildung zu beschleunigen. Durch schrittweise Zugabe von TEOS sollten die Silika-Partikel stetig wachsen bis eine SiO₂-Konzentration von 20 Gew.-% erreicht war. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten ein unkontrolliertes Silikapartikelwachstum. Die Kondensation von TEOS lieferte zahlreiche unförmige Aggregate mit einem Durchmesser von mehr als 100 nm (Abbildung 8.8).

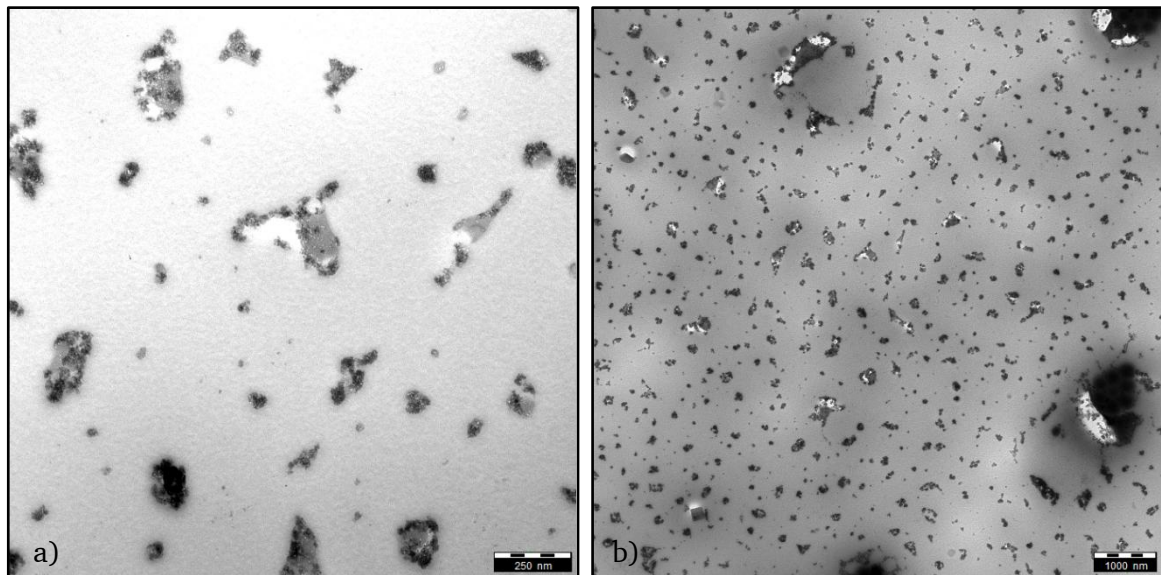


Abbildung 8.8 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO₂-Partikeln im PUD in Anwesenheit von Ammoniak.

Die hervorragende Lagerstabilität der bisherigen Dispersionen aus den Kapitel 6 und 8 konnte bei den ammoniakalischen PU-Dispersionen nicht beobachtet werden. Die SiO₂-Partikel konnten nicht in Dispersion gehalten werden. Weiterhin wiesen sie schon nach einigen Stunden intensive Orangefärbungen auf (Abbildung 8.9), die im Verlauf eines Monats zu schwarz wechselten.

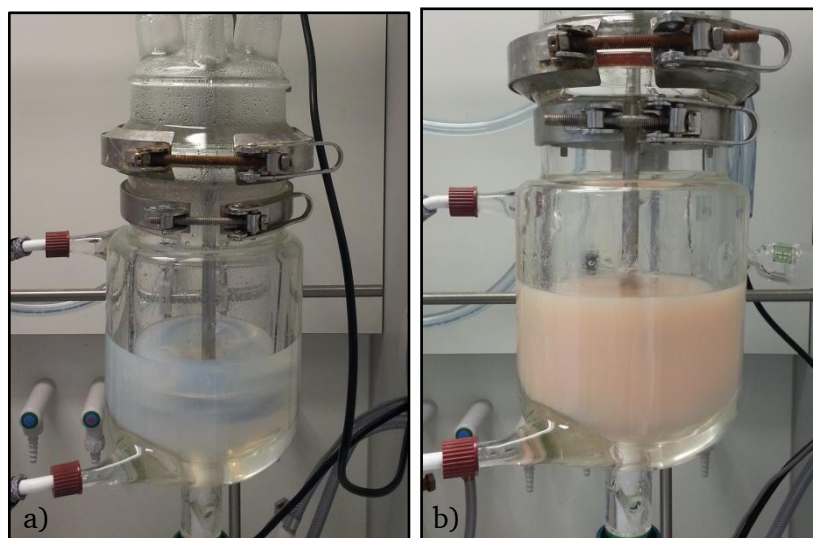


Abbildung 8.9 Auswirkung des Ammoniaks auf PUD. a) Direkt nach dem Dispergierschritt; b) einige Stunden nach dem Dispergieren.

Verantwortlich hierfür waren die Nebenreaktionen des Acetons. Ketone reagieren im basischen Milieu mit sich selbst in einer Aldol-Kondensation oder bilden mit dem Ammoniak ein Ketimin.^[165,166,167] Die möglichen Nebenreaktionen sind in Abbildung 8.10 zur Übersicht dargestellt.

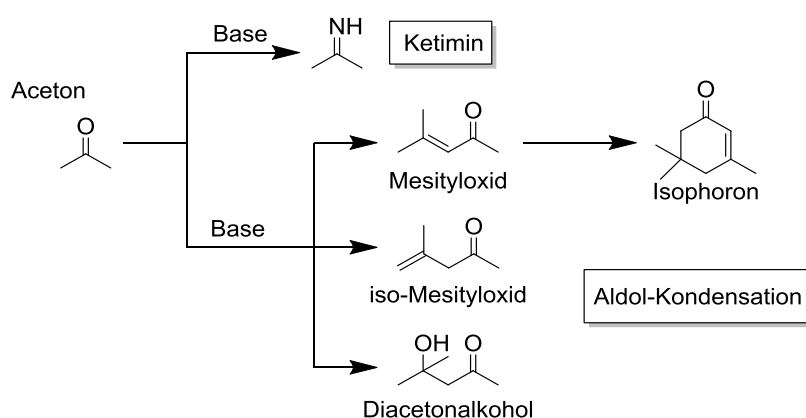


Abbildung 8.10 Reaktionsschema der Nebenreaktion des Ammoniaks im Acetonprozess.

Da Nebenreaktionen durch die Base Ammoniak und die pH-Wert Erhöhung von 6.5 auf 10.0 hervorgerufen wurden, wurde in einem weiteren Experiment auf die Zugabe von ammoniakalischem Wasser im Verdünnungsschritt verzichtet. Der Prozess wurde unter gleichen Konditionen in Abwesenheit von Ammoniak wiederholt. Jedoch konnten keine stabilen Dispersionen erhalten werden, was eine unregelmäßige Kondensation von TEOS und das Sedimentieren der Aggregate zur Folge hatte. Unter elektronenmikroskopischer Analyse der Silika-Partikel wurde deutlich, dass Aggregate mehrerer Mikrometer entstanden (Abbildung 8.11). Während des Verfilmens sedimentierten die Aggregate und schieden

sich im unteren Bereich des Polymerfilms ab, so dass ein tatsächlicher Einbau oder ein Aufwachsen der Silika-Partikel ausgeschlossen war.

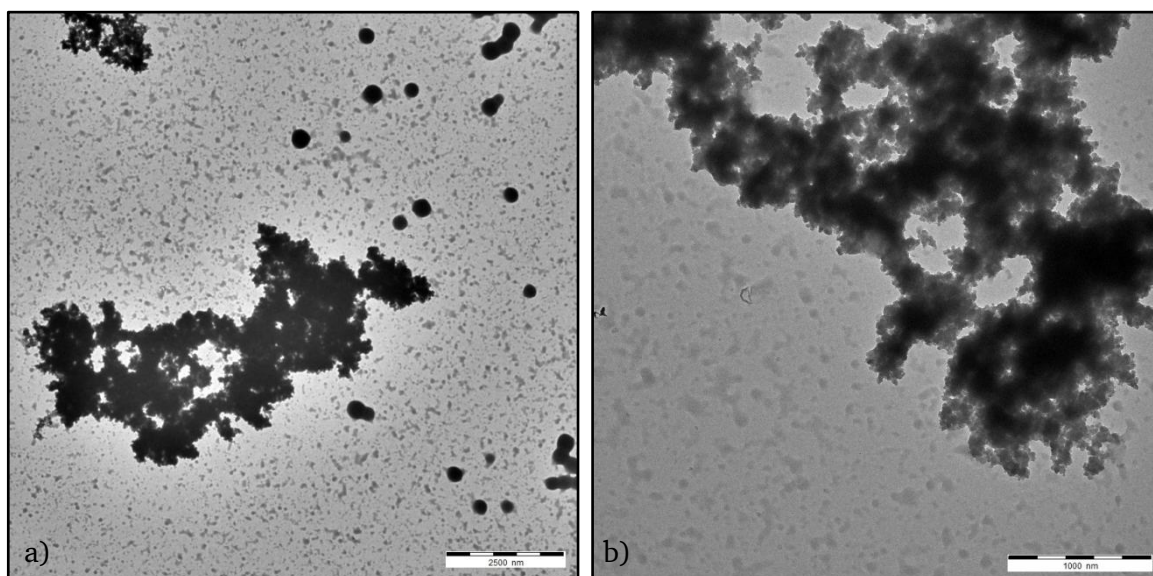


Abbildung 8.11 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO_2 -Partikeln im PUD ohne Ammoniak.

8.4. Fazit – Silikagefüllte PU-Dispersionen

Die Zugabe der SiO_2 (DAPS)-Partikel im Dispergierschritt erwies sich als äußerst praktikabel. Darüber hinaus wurden verschiedene Funktionalisierungen der Silika-Partikel und deren Nachweis auf der Partikeloberfläche erprobt. Die für den geplanten Acetonprozess beste Funktionalisierung konnte mit DAPS erreicht werden. Weiterhin wurde geklärt, dass mit der Funktionalisierung der SiO_2 -Partikel einige Vorteile einhergingen. So wurde die PU-Partikelgröße erheblich reduziert und Ablagerungen an den Reaktionsgefäßen unterbunden. Es konnte gezeigt werden, dass mit der gewählten Methode eine schrittweise Steigerung des Silikagehalts bis zu 20 Gew.-% ohne eine Beeinträchtigung der Transparenz möglich war. Die homogene Verteilung der Nanopartikel in der PU-Matrix konnte anhand von Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Die Referenzsysteme aus Kapitel 6 wurden erfolgreich in diesem Abschnitt mit Nanopartikeln modifiziert.

Die in-situ Herstellung der SiO_2 -Partikel in der PU-Dispersion stellte sich als unpraktikabel heraus. Es traten ungeplante Nebenreaktionen bedingt durch den Ammoniak auf und beeinträchtigten die Stabilität der PU-Dispersionen. Der Prozess ist aus diesen Gegebenheiten nicht wie geplant umsetzbar. Die erprobte Strategie bietet gravierende Vorteile bezüglich der Synthesegestaltung. Die zugeführten SiO_2 -Nanopartikel werden in die Polymermatrix eingebaut, was Abscheidungen am Reaktionsgefäß vermeidet. Weiterhin kann die Silikapartikelgröße zuvor definiert eingestellt werden, so dass es zu keiner Trübung im Polymerfilm kommt.

9 2K- und UVC-PU-Dispersionen

Die Polyurethandispersionen sollen als ein Baukastensystem hinsichtlich verschiedener Applikationsverfahren aufgebaut werden. In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Synthese von einfachen PU-Dispersionen und SiO₂-Nanopartikeln erläutert. Auch die chemische Anbindung der Nanopartikel an die PU-Matrix wurde diskutiert. Diese erzielten Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel sollen auf chemisch härtende Lacke übertragen werden. Für 2K-Systeme werden freie OH-Gruppen im Polyurethanrückgrat benötigt. Diese erlauben eine Vernetzung durch die Zugabe multifunktionaler 2K-Härter. Für UV-härtende Dispersionen wurden acrylathaltige Polyole einpolymerisiert. Die fertigen PU-Dispersionen wurden mit Photoinitiatoren versetzt und können nach dem Verfilmen durch UV-Bestrahlung gehärtet werden. Die Implementierung der Amino-SiO₂-Nanopartikel erfolgte wie zuvor durch Zugabe im Verdünnungsschritt.

9.1. 2K-PU-Dispersionen

Bei der Reaktionsführung verbleiben überschüssige NCO-Gruppen nach dem Kettenverlängern und Hydrophilieren des Polyurethans. An dieser Stelle wäre ein *Endcappen* mit Hydroxyalkylaminen denkbar. Wird jedoch bei einem NCO/NH_x-Verhältnis von 1.1 beispielsweise 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Abbildung 9.1), ein trifunktionelles Hydroxyalkylamin, verwendet, liegt die OHZ des PU-Films kalkulatorisch bei maximal 12 mg KOH/g (0.21 mmol OH/g).

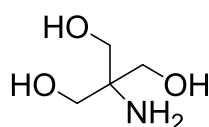


Abbildung 9.1 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol als hydroxylgruppenhaltiger *Endcapper* für PU-Dispersionen.

Die niedrige OHZ bietet für Vernetzer kaum Angriffspunkte, um ein engmaschiges Netzwerk aufzubauen. In der Synthese von hydroxyhaltigen PU-Dispersionen musste auf den Zeitpunkt geachtet werden, wann die funktionelle Gruppe eingeführt wurde. Erfolgte der Einbau im Präpolymersschritt, so traten vorzeitige Vernetzungen auf und eine Dispersion konnte nicht mehr gebildet werden. Aus diesem Grund musste die OH-Funktionalität im zweiten Reaktionsschritt eingeführt werden. Hierbei wurde der Kettenverlängerer Ethylendiamin (EDA) durch 1,3-Diamino-2-propanol (Abbildung 9.2) substituiert und mit dem Ionomer AAS zusammen eingesetzt.

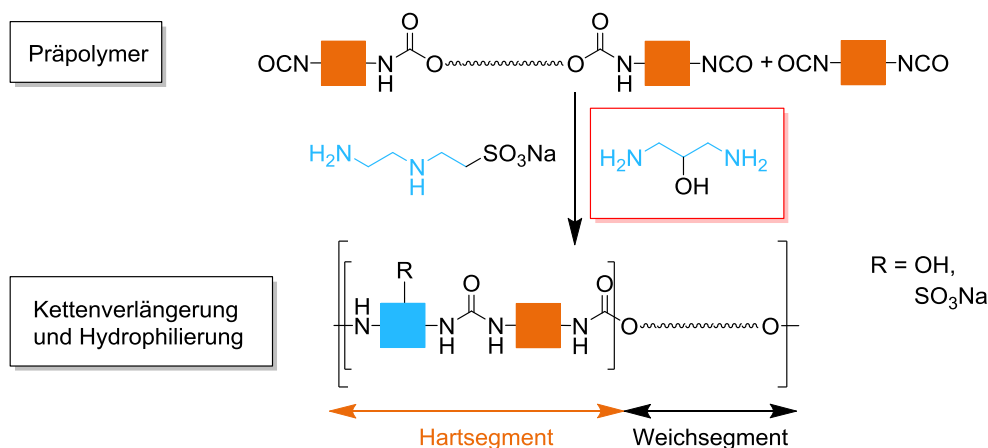


Abbildung 9.2 Erste Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen (OH-PUDI-001).

Die Dispersionsbildung und die Verfilmung von OH-PUDI-001 zeigten keine Unterschiede zur Referenzrezeptur PUDI-013-I. Die Partikelgröße der modifizierten Dispersion OH-PUDI-001 lag mit 42 nm nur geringfügig unter dem 1,3-diamino-2-propanolfreien Vergleichsmuster (PUDI-013-I). Dies entsprach einer Differenz von 12 nm, welche im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden konnte. Eine Messung der OH-Gruppen nach Standardmethoden ergab für OH-PUDI-001 eine OHZ von 32 mg KOH/g (0.57 mmol OH/g), diese lag über der kalkulierten OHZ von 8 mg KOH/g (0.14 mmol OH/g). Das Messergebnis resultiert aus der unspezifischen Methode zur Bestimmung von OH-Gruppen, da nicht nur Hydroxy-Gruppen, sondern auch Amine erfasst wurden. So besaß der Referenzfilm PUDI-013-I ohne den Einbau von zusätzlichen funktionellen Gruppen bereits eine gemessene OHZ von 7 mg KOH/g (0.12 mmol OH/g).

Um die OHZ noch weiter steigern zu können, wurde die Synthese um einen Reaktionsschritt erweitert. Im Anschluss an die Bildung des Präpolymers, wurde mit 1,3-Diamino-2-propanol die Kettenverlängerung vorangeschaltet. Die so entstandenen freien OH-Gruppen wurden mit einem Überschuss von 1.1 eq. Isophorondiisocyanat (IPDI) abgesättigt. So wurde jede OH-Gruppe in eine NCO-Gruppe überführt. Im anschließenden Hydrophilierungsschritt, in dem die Dispersionsbildung eingeleitet wurde, wurden neben dem Ionomer AAS zusätzlich 1.2 eq. Pentaerythrit zugegeben (Abbildung 9.3). Dadurch konnte die Menge an OH-Gruppen ausgehend vom 1,3-Diamino-2-propanol verdreifacht werden. Rechnerisch ergab sich für die Dispersion OH-PUDI-002 eine OHZ von 29 mg KOH/g (0.52 mmol OH/g), der tatsächlich titrierte Wert lag mit 53 mg KOH/g (0.94 mmol OH/g) erwartungsgemäß leicht höher. Der OH-Gehalt war nun für Vernetzungen durch 2K-Härter ausreichend hoch.

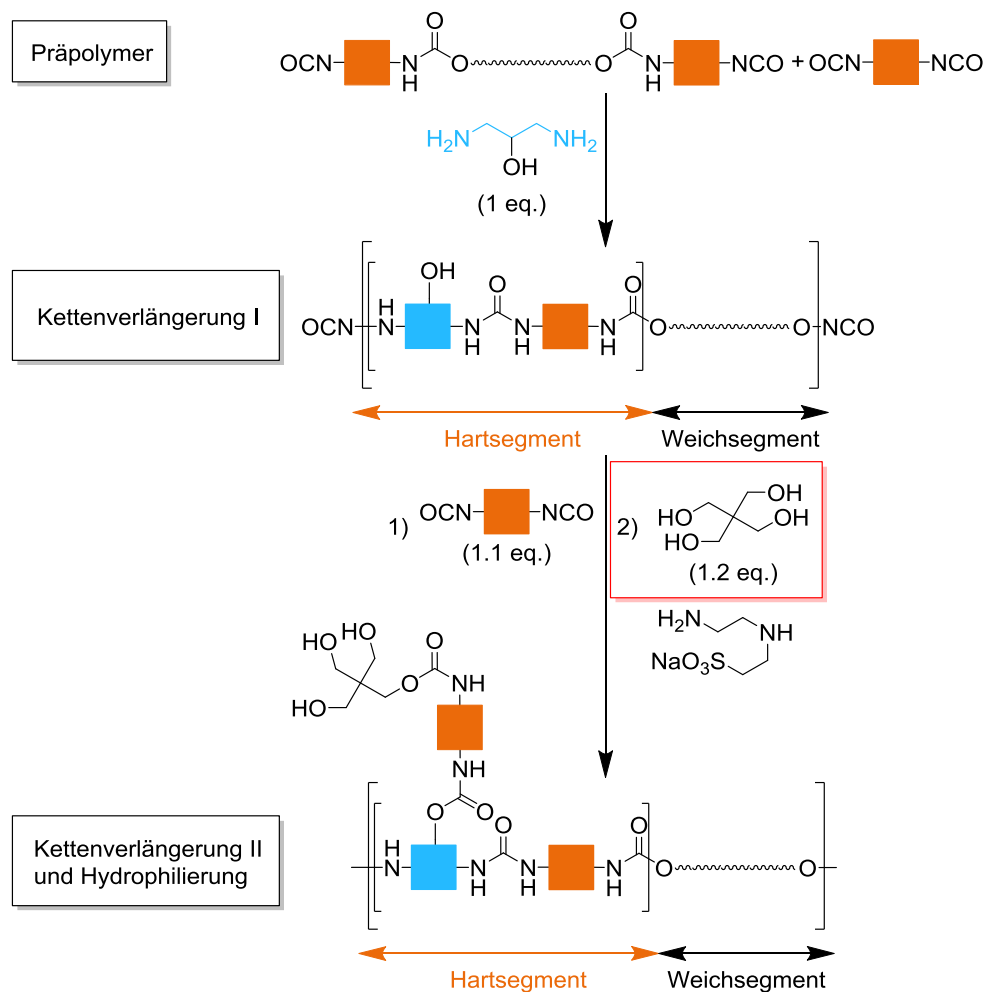


Abbildung 9.3 Zweite Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen.

Vergleicht man die neue Methode für hydroxyhaltige PU-Dispersionen mit der Referenzrezeptur, wurde eine deutliche Erhöhung des PU-Partikeldurchmessers von 54 nm auf 134 nm festgestellt (Abbildung 9.4). Die zusätzlichen, im Hydrophilierungsschritt eingefügten OH-Gruppen sorgten demnach für eine Volumenzunahme der Polymerpartikel. Durch den Einbau zahlreicher OH-Gruppen konnte eine leichte Vernetzung zwischen diesen neuen funktionellen Gruppen und nicht abreagierten Isocyanatgruppen nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Eine damit einhergehende Viskositätssteigerung während der Phaseninversion des Dispergierschritts sorgte folglich für eine schwächere Zerteilung der PU-Partikel, was eine Partikelgrößenzunahme zur Folge hatte. Bei der Syntheseplanung muss durch den passenden Ionomergehalt darauf geachtet werden, dass der Durchmesser den Grenzwert für stabile Dispersionen nicht übersteigt. Dieser Grenzwert kann leider nicht vorhergesagt werden und hängt immer von dem gewählten PU-Polymersystem ab. Um eine Überschreitung des Grenzwertes zu vermeiden, wurde die silikaverstärkte Variante ausgehend von Referenzrezeptur PUDI-013-I hergestellt (Tabelle 9.1).

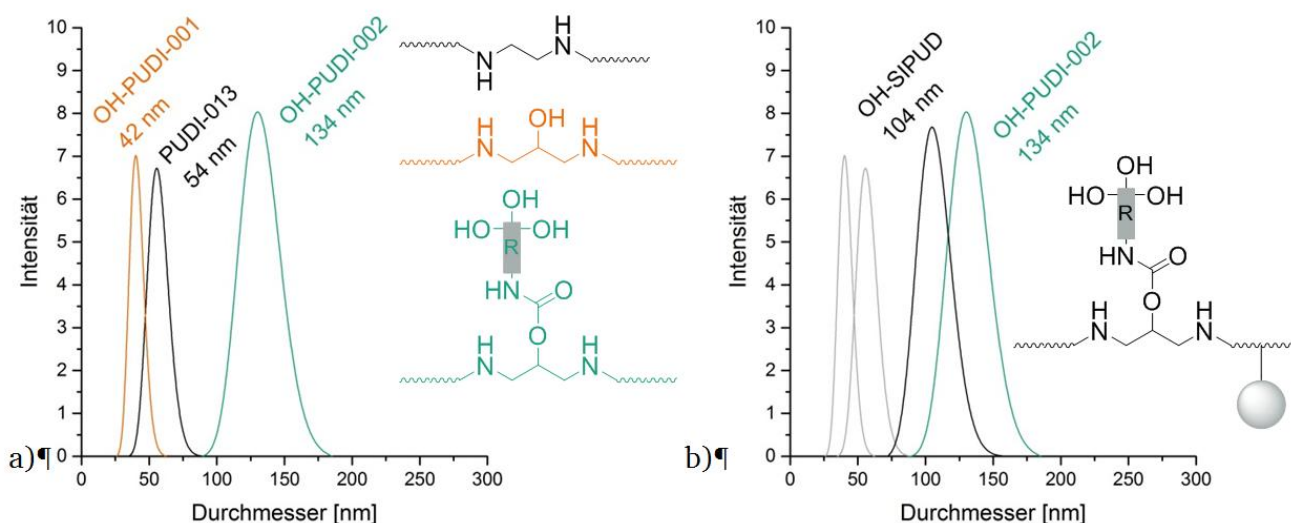


Abbildung 9.4 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der OHZ des PU-Films (a) und vom SiO₂(DAPS)-Gehalt (b).

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des Partikeldurchmessers zeigten, dass durch die Substitution des Kettenverlängerers EDA durch 1,3-Diamino-2-propanol der PU-Partikeldurchmesser gehalten werden konnte. Erst durch die drastische Erhöhung der OHZ und der Veränderung der Molekülarchitektur im Polyurethan stieg der Durchmesser der PU-Partikel an. Werden nun Amino-SiO₂-Nanopartikel im Verdünnungsschritt zugegeben, kann der resultierende mittlere Durchmesser wie bekannt reduziert werden (Abbildung 9.4). Die Methode lieferte lagerstabile PU-Silika hybrid Dispersionen.

Tabelle 9.1 Übersicht der Eigenschaften von 2K-PUD.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO ₂ -Gehalt [Gew.-%]	OHZ Film Kalk./Mess.	Durchmesser [nm]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
PUDI-013-I	172	0.0	0/ 7	59	-0.4	133.9
OH-PUDI-001-I	172	0.0	8/32	42	37.4	118.2
OH-PUDI-002-I	172	0.0	29/53	134	50.3	115.9
OH-SIPUD-001-I	172	20.0	-	104	11.4	129.7

9.2. UVC-PU-Dispersionen

Für UV-Härtungen müssen Acrylatgruppen in das PU-Polymer eingebracht werden. Hierzu wurde auf die kommerziellen Polyesterpolyole Laromer PE 44 F (OHZ 80) und Laromer LR 8800 (OHZ 80) der BASF zurückgegriffen. Die Synthese der Dispersion erfolgte nach dem bekannten Verfahren, wobei die acrylathaltigen Polyesterpolyole im Präpolymersschritt mit Desmophen 850 (OHZ 280), Poly-HNA-900 (OHZ 125) und Isophorondiisocyanat (IPDI) zur Reaktion gebracht wurden (Abbildung 9.5). Um eine

vorzeitige thermische Vernetzung der Acrylate zu vermeiden, wurde mit 100 ppm 4-Methoxyphenol stabilisiert. Kettenverlängerung, Hydrophilierung und Verdünnung der Dispersion mit SiO₂(DAPS)-Dispersionen erfolgte analog zu den Referenzdispersionen.

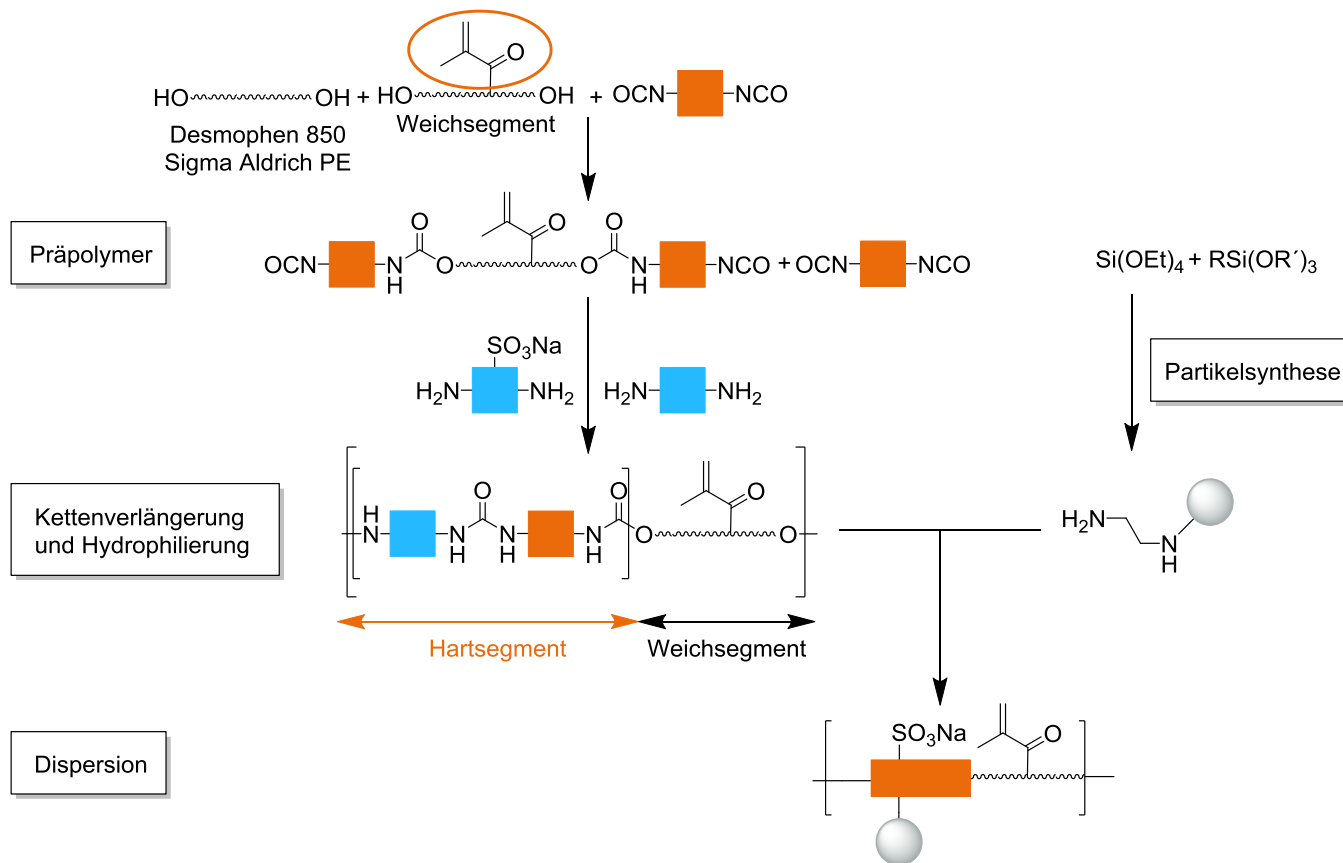


Abbildung 9.5 Reaktionsschema zur allgemeinen Synthese UVC-härtender PUD.

In weiteren Schritten wurde die Polyolzusammensetzung bestimmt, um eine stabile acrylathaltige PU-Dispersion zu erhalten. Es konnten keine stabilen Dispersionen mit Laromer PE 44 F (80 OHZ) mit der in Kapitel 6 vorgestellten Methode hergestellt werden. Bessere Verträglichkeiten während der PU-Synthese wurden mit Laromer LR 8800 (80 OHZ) festgestellt. Dabei betrug der Anteil von Laromer LR 8800 in der Polyolmischung 35 Gew.-%, was für eine ausreichend hohe Acrylatdichte im PU-Film sorgt. Die mittlere Hydroxy-Zahl von 173 mg KOH/g der Präpolymermischung wurde durch Abmischung mit Poly-HNA-900 (125 OHZ) und Desmophen 850 (280 OHZ) erreicht. Die beiden Polyole mit niedrigerer OH-Zahl wurden benötigt, um die Filmflexibilität zu erreichen. Die Klebrigkeit des Films und die damit einhergehende Erhöhung der Glasstemperatur wurden vorsorglich durch die Zugabe von Desmophen 850 eingestellt. Der hohe PU-Partikeldurchmesser von 304 nm konnte nur noch durch Zugabe der SiO₂(DAPS)-Nanopartikel um 45 nm auf 259 nm reduziert werden (Tabelle 9.2). Die Dispersionen waren jedoch außergewöhnlich lagerstabil.

Tabelle 9.2 Übersicht der Eigenschaften von UVC-PUD.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	Polyolzusammen- setzung	SiO ₂ -Gehalt [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
UVC-PUDI-005-VI	173	HNA/Des/LR8800 25/41/35	0.0	304	45.1	117.2
UVC-SIPUD-003-I	173	HNA/Des/LR8800 25/41/35	20.0	259	51.4	120.3

Die Dispersionen wurden nach dem Verfilmen durch zwei unabhängige Verfahren auf Acrylat-Gruppen getestet. Mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) können hervorragend die eingebauten Acrylat-Gruppen detektiert werden. Die charakteristischen Protonensignale befinden sich zwischen 5.5 ppm und 6.5 ppm. Abbildung 9.6 stellt die NMR-Spektren vergleichend dar.

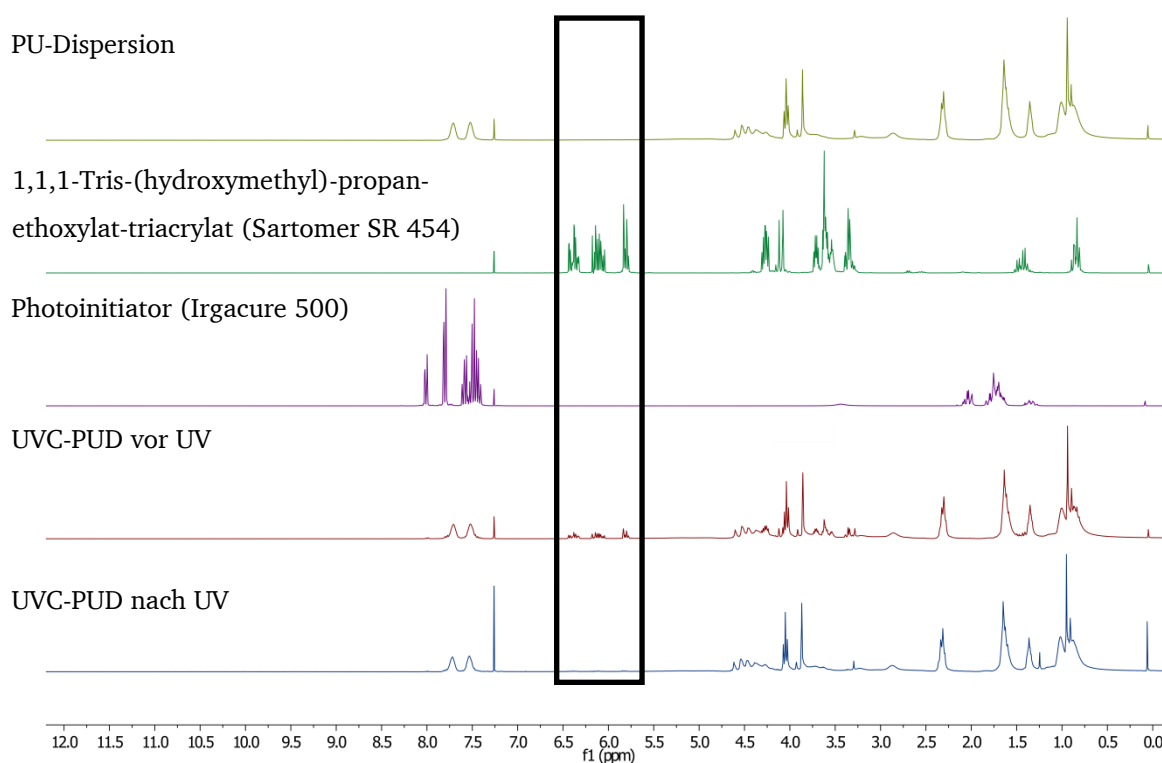


Abbildung 9.6 PUD und UVC-PUD im NMR-Vergleich vor und nach der UV-Härtung.

Die Referenzdispersion aus Kapitel 6 und der Photoinitiator Irgacure 500 weisen im Bereich von 5.0 bis 7.0 keinerlei Signale auf. Betrachtet man dagegen ein beliebiges Acrylat, in diesem Fall Trimethylolpropantriacrylat (Sartomer SR 454), können die charakteristischen Protonensignale in diesem Bereich ausfindig gemacht werden und erleichterten deren Identifikation im PU-Film. Abbildung 9.6 beweist, dass trotz thermischer Belastung von 80 °C während der Synthese des Präpolymers die Acrylat-Gruppen erhalten blieben. Nach UV-Bestrahlung verschwanden die Signale erwartungsgemäß

vollständig. Zusätzlich können Vernetzungen durch Acrylate thermisch induziert werden. Hierbei lieferte der erste Heizzyklus der DSC-Messungen Aufschluss (Abbildung 9.7).

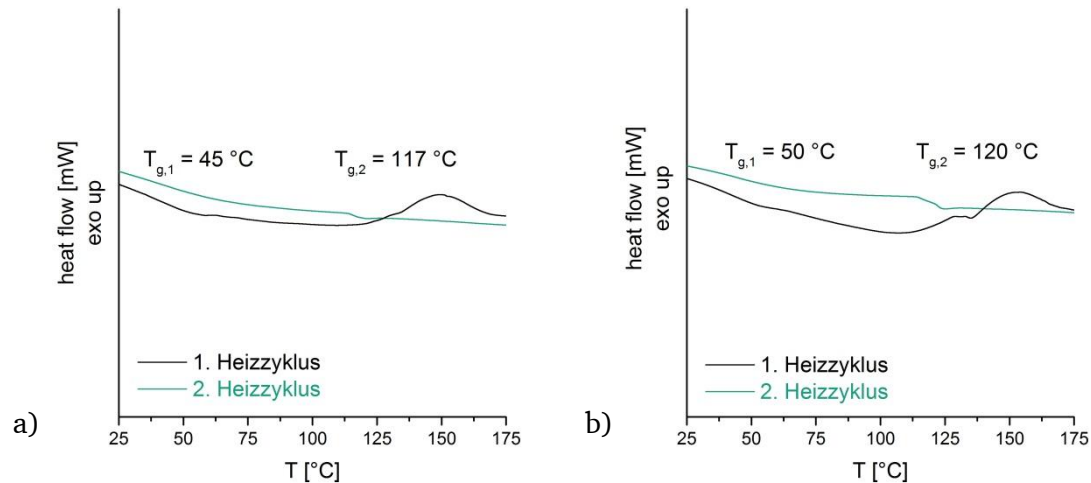


Abbildung 9.7 Thermisch induzierte Vernetzung in der DSC-Analyse. a) UVC-PUD; b) SiO₂(DAPS)-haltige UVC-PUD.

Für UV-härtende PU-Dispersionen, mit und ohne SiO₂-Partikel, war ein exothermer Peak beginnend ab 125 °C zu erkennen. Im zweiten Heizzyklus dagegen konnte eine exotherme Reaktion nicht beobachtet werden, so dass es sich um eine thermisch induzierte Vernetzung des PU-Films handeln musste. Die Kontrolle der Filmmorphologie erwies sich als positiv. Wie in Abbildung 9.8 gezeigt, verteilten sich die SiO₂(DAPS)-Partikel besonders homogen im PU-Film, was sich in einer ungeminderten Transparenz widerspiegelte.

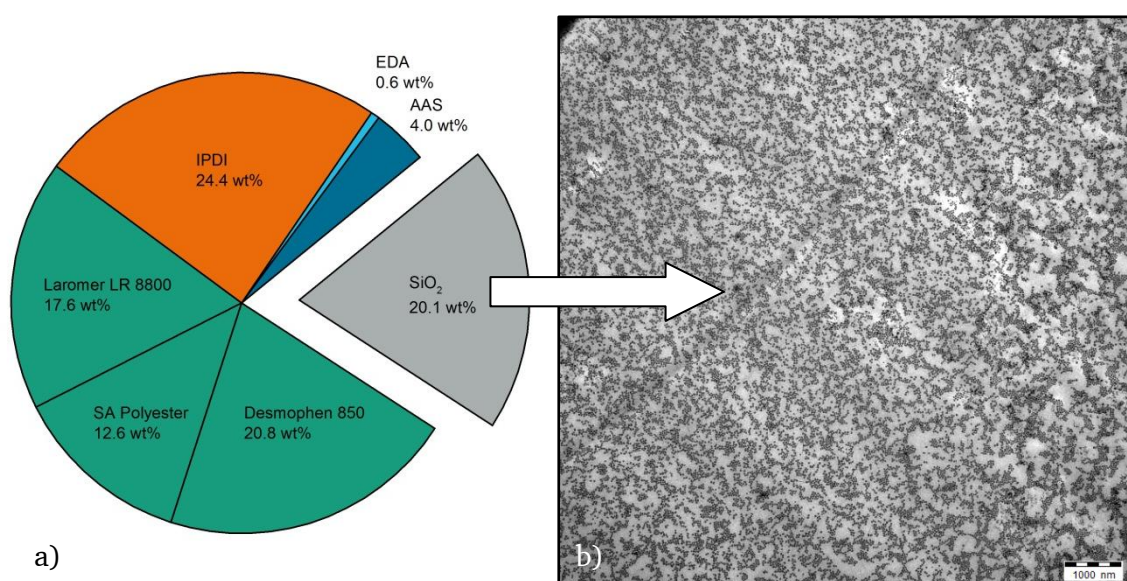


Abbildung 9.8 a) Masseanteile der SiO₂(DAPS)-haltigen UVC-PUD; b) 50 nm Ultramikrotomschnitt der PUD im TEM.

Zum besseren Verständnis zeigt Abbildung 9.8 exemplarisch die Aufteilung der einzelnen Komponenten einer UV-härtenden SiO₂(DAPS)-PU-Dispersion. Der beträchtliche Teil von 20 Gew.-% dispergierte sich homogen über den PU-Film.

9.3. Fazit

Die entwickelte Synthesestrategie zum Einbau von Silika-Nanopartikeln in PU-Dispersionen wurde erfolgreich von physikalisch trocknenden auf chemisch härtende PU-Dispersionen übertragen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der OHZ zur 2K-Vernetzung mit Pentaerythrit möglich ist. Desweiteren wurde ein geeignetes Polyolgemisch aus Poly-HNA-900, Desmophen 850 und Laromer LR 8800 gefunden und unter Erhalt der Acrylat-Gruppen erfolgreich in eine stabile Dispersion überführt. Zur Kontrolle wurden die Acrylat-Gruppen durch NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen nachgewiesen. Weiterhin konnte eine äußerst homogene Verteilung der SiO₂(DAPS)-Nanopartikel in der Polymermatrix festgestellt werden. Das in dieser Arbeit angestrebte PU-Baukastensystem wurde ausgehend von den silikamodifizierten physikalisch trocknenden PU-Dispersionen um chemisch härtende 2K- und UVC-Dispersionen erfolgreich erweitert.

10 *Clarity*, *Haze* und Transmissionsmessungen

Die Mikrokratztests wurden vom Institut für Lacke und Farben gemäß dem Martindale-Verfahren A, deren Prüfparameter in Tabelle 2.1 aufgelistet sind, durchgeführt. Da Teile dieser Arbeit im Rahmen eines AiF-Gemeinschaftsprojektes mit dem Institut für Lacke und Farben (iLF) und dem Institut für Holzverarbeitung Dresden (IHD) entstanden sind, wurden die Lackformulierungen und Kratztest sowie deren Parameter von den Instituten eigenständig gewählt und entzogen sich dem eigenen Einflussbereich. Die Polyurethandispersionen wurden vor der Applikation auf $15 \cdot 15$ cm Prüfflächen vom Institut für Lacke und Farben (iLF) entsprechend der Standardrezepturen durch Zugabe verschiedener Additive zu Lacken formuliert. Es wurde auf Eichen-, Kiefer und Glassubstraten getestet. Die Prüfkörper wurden im Anschluss an die Verkratzung anhand der Änderung der *Clarity*- (Glanzänderung), *Haze*-Werte (Trübung) und der Transmission charakterisiert. Die Verbesserung der Mikroverkratzung durch den Einbau oder die nachträgliche Zugabe von SiO_2 -Nanopartikeln sollte anhand der drei leistungstärksten Lacke der Kategorien physikalisch trocknend (PUDI-Serie), UV-härtend (UVC-Serie) und zwei Komponenten-härtend (2K-Serie) vorgeführt werden. Dabei wurden die synthetisierten PU-Dispersionslacke zum einen mit den chemisch identischen silikaverstärkten synthetisierten PU-Lacken und zum anderen mit anonymisierten kommerziellen Produkten verglichen. Die SiO_2 -Nanopartikel wurden im Fall der kommerziellen Produkte durch nachträgliches Dispergieren hinzugegeben. Bei den selbst hergestellten Bindemitteln wurden, wie in den Kapiteln zuvor detailliert beschrieben, die Nanopartikel während der Synthese der Polyurethandispersion direkt eingebaut. Abbildung 10.1 zeigt die Ergebnisse der Messungen von physikalisch trocknenden PU-Lacken nach dem Martindale-Verfahren A. Der Testlack Acryl ist ein kommerzieller Verdünnungslack, mit dem die PU-Dispersionen durch das iLF standardmäßig abgemischt wurden und taucht zu Referenzzwecken in den Messungen auf. In der Änderung des Glanzes (*Clarity*) (a) waren sowohl bei den Testlacken PUDI-017 und SIPUD-014 als auch bei den kommerziellen Referenzmustern kvL und kvL+nP (Nanopartikel) nur marginale Unterschiede zu erkennen. Alle Testmuster verloren trotz Silika-Nanopartikel in ähnlicher Weise ihren Glanz, wobei die beiden synthetisierten PU-Dispersionen im Vergleich zum kommerziellen Produkt einen geringeren Glanzverlust erlitten. Eine Auswirkung auf den Glanzverlust durch die Zugabe von Silika-Nanopartikeln konnte hier nicht festgestellt werden. Wurden dagegen die Änderungen der Haze-Zahl (b) in Betracht gezogen, ließen sich deutlichere Unterschiede quantifizieren. Generell trübten die synthetisierten Lacke PUDI-017 und SIPUD-014 nicht so stark ein wie das kommerzielle Vergleichsmuster, unabhängig von der Zugabe von Silika-Partikeln. Im direkten Vergleich war deutlich zu erkennen, dass durch die Zugabe des Füllstoffs eine enorme Verbesserung der Eintrübung stattfindet. Dieser positive Effekt trat sowohl bei den kommerziellen als auch bei den synthetisierten Lackmustern auf. Der bedeutende Unterschied zwischen den beiden Systemen war, dass die kommerziellen Lacke nach dem Einrühren der Silika-Nanopartikel schon eine Trübung aufwiesen, während die hergestellten PU-

Dispersionen eine hervorragende Transparenz trotz gleichem Füllgrad zeigten. Die Änderung der Transmission (c) zeigte wiederum für beide Systeme nur geringfügige Unterschiede, wobei die kommerziellen Konkurrenten mit einer leicht höheren Änderung bezüglich der Transmissionsänderung beobachtet wurden.

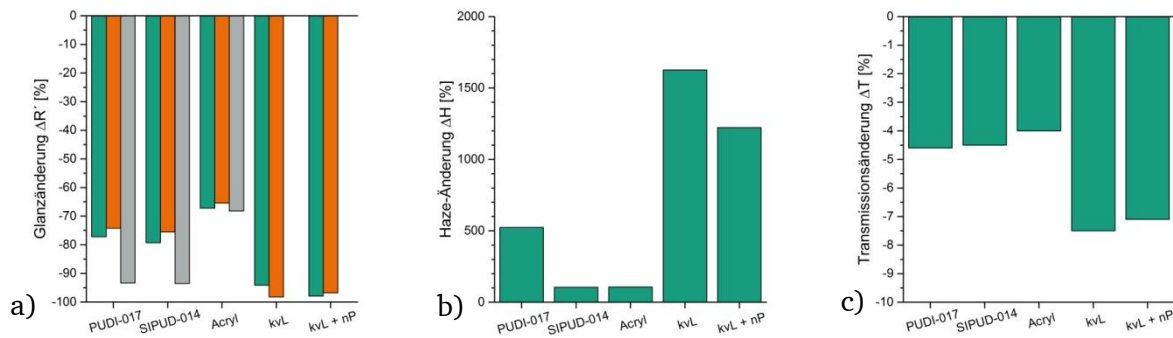


Abbildung 10.1 a) Clarity-Änderung auf Eiche (grün), Kiefer (orange) und Glas (grau); b) Haze-Änderung und c) Transmissionsänderung von physikalisch trocknenden PU-Lacken.

Die Martindale-Messungen wurden mit den UV-härtenden Lackproben analog durchgeführt. Bei den synthetisierten Proben UV-PUDI-005 und UV-SIPUD-003 handelt es sich wie zuvor um chemisch identische Polymere mit dem Unterschied, dass 20 Gew.-% SiO_2 -Nano-Partikel eingebaut wurden. Das gleiche gilt für die kommerziellen Referenzen kvL und kvL+nP, wobei es sich hier um UV-härtende kommerzielle Lacke handelt, in denen Partikel nachträglich dispergiert wurden. Abbildung 10.2 fasst die Resultate der Messungen zusammen. Erneut eignete sich die Änderung des Glanzes (a) nicht, um den Effekt der Nanopartikel in den Lackfilmen zu quantifizieren. Sowohl die selbst hergestellten, als auch die kommerziellen Muster zeigten ähnliche Verluste. Für die Bestimmung der Haze-Zahl (b) waren wiederum klare Tendenzen zu erkennen. Das Einbringen von Nano-Partikeln brachte in beiden Systemen klare Vorteile in der Trübung der Filme. Der kommerzielle Vergleichspartner zeichnete sich hier durch hervorragend stabile Haze-Werte aus, während bei dem synthetisierten Testsystem der Einfluss der Silika-Partikel deutlich hervorstach. Eine Eintrübung konnte somit deutlich verringert werden. Zur Wiederholung: Die kommerziellen Lacke mit Silika-Partikeln waren nach dem Dispergieren bereits leicht trüb, während die in dieser Arbeit verwendete Methode für die hergestellten Lacke hervorragende Transparenzwerte bei gleichem Füllgrad lieferte. Bei den Transmissionsmessungen (c) ergaben sich erneut nur geringfügige Unterschiede, die jedoch einen leicht positiven Effekt der Nano-Partikel belegten.

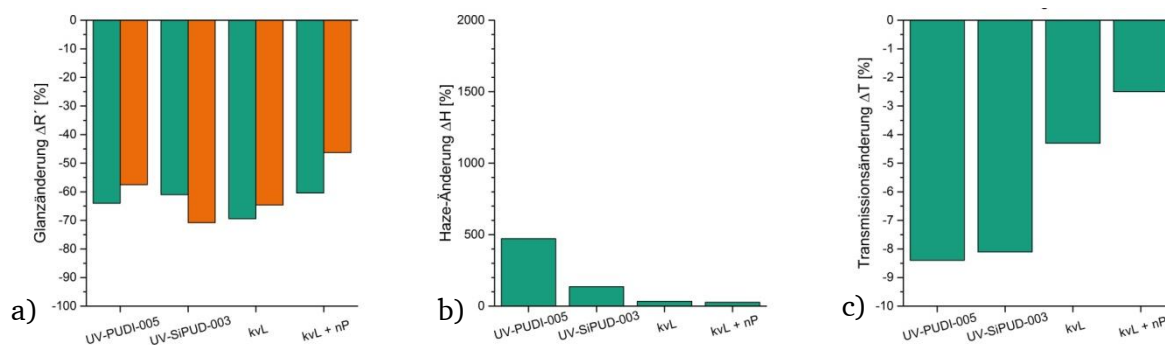


Abbildung 10.2 a) *Clarity*-Änderung auf Eiche (grün) und Kiefer (orange); b) *Haze*-Änderung und c) Transmissionsänderung von UV-härtenden PU-Lacken.

Zuletzt sollen die Messergebnisse der Martindale-Messungen für 2K-härtende Systeme erörtert werden (Abbildung 10.3). Hier ließen sich zum ersten Mal signifikante Unterschiede im Glanzverlust (a) feststellen. Die Serie OH-PUDI-002 und OH-SIPUD-001, die wiederum chemisch identisch bis auf den Füllstoff SiO_2 sind, ließ einen drastisch verbesserten Glanzverlust erkennen. Bei den Vergleichsmessungen der physikalisch trocknenden und UV-härtenden Lacke wurde an dieser Stelle kein Unterschied bemerkt. Die kommerzielle Referenz zeigte ebenso nur einen geringfügigen Einfluss. Die hervorragende Verbesserung wurde durch die *Haze*-Änderung (b) weiter bestätigt. Hier ließ sich der gleiche Trend feststellen. Durch die Zugabe der SiO_2 -Nanopartikel wurde nicht nur der Glanzverlust, sondern auch die Trübung verringert. Das kommerzielle Vergleichsprodukt wurde durch das Dispergieren von Nanomaterialien sogar verschlechtert. Die Transmissionsmessung (c) lieferten erneut nur minimale Unterschiede und ließen mit nur einigen Prozent Unterschied keinen Interpretationsspielraum. Die bei 2K-Lacken drastisch verbesserten Eigenschaften sind auf den Vernetzungsmechanismus zurückzuführen. Die Oberfläche der durch das spezielle angewandte Verfahren homogen verteilten Silika-Partikel ist übersät mit Hydroxy-Gruppen. 2K-Lacke werden beispielsweise mit Isocyanatvernetzern ausgehärtet. Diese haben nun nicht nur die Möglichkeit Polymerketten miteinander zu verknüpfen, sondern können ein viel komplexeres Netzwerk aus Füllstoff und Polymer aufbauen. Das Versagen des kommerziellen Referenzmaterials ist auf die inhomogene Verteilung des Füllstoffs zurückzuführen, was für eine lokale und nicht für eine homogene Vernetzungsdichte spricht.

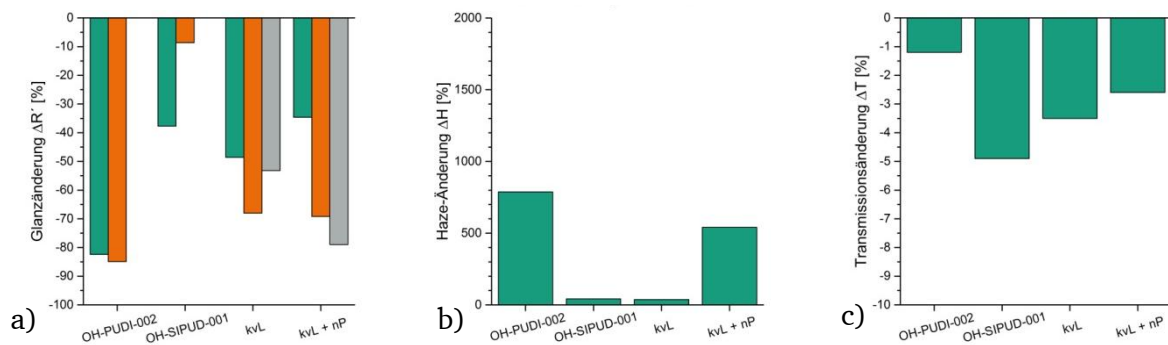


Abbildung 10.3 a) *Clarity*-Änderung auf Eiche (grün), Kiefer (orange) und Glas (grau); b) *Haze*-Änderung und c) Transmissionsänderung von 2K-härtenden PU-Lacken.

10.1. Fazit

Anhand des Martindale-Verfahrens A mit anschließender Charakterisierung des Glanzverlustes (*Clarity*), der Trübung (*Haze*) und der Transmissionsänderung konnte demonstriert werden, dass die Zugabe von nanoskaligen Silika-Partikeln eine positive Auswirkung auf die Mikroverkratzung besitzt. Dies konnte sowohl bei physikalisch trocknenden oder UV-härtenden als auch 2K-härtenden Lacksystem bewiesen werden. Dabei wurde eine Verbesserung durch das schlichte Einrühren der Nanopartikel in kommerzielle Lacke oder den Einbau der Silika-Partikel in die PU-Matrix erhalten. Der Unterschied erwies sich in der Ausgangstransparenz. Während die additvierten kommerziellen Produkte bereits zu Beginn eine leichte Trübung aufwiesen und die Testplatten aus Eiche oder Kiefer grau erschienen ließen, überzeugten die synthetisierten PU-Lacke durch hohe Transparenzwerte bei gleichem Füllstoffgehalt. Die Mikroverkratzung lässt sich am besten durch die Kombination des Martindale-Verfahrens A mit anschließender *Haze*-Messung quantifizieren, da hierbei eine differenzierte Betrachtung möglich ist. Klarzustellen ist an dieser Stelle, dass die Zielsetzung nicht darin bestand kommerzielle Produkte, die fortlaufend von ihren Herstellern verbessert werden, zu übertreffen. Es sollte vielmehr veranschaulicht werden, dass durch die verwendete Synthesemethode zum einen eine Verbesserung der Mikrokratzfestigkeit eintrat und zum anderen der Grad der Mikroverkratzung durch analytische Verfahren quantifiziert werden konnte, um so die Martindale-Methode für Holzlacke in den Fokus aktueller Forschung zu rücken.

11 Ultrahydrophobe (selbstreinigende) Lack-Dispersionen

Der Einbau von Silika-Nanopartikeln zur Steigerung der Mikrokratzfestigkeit in PU-Dispersionslacke wurde bereits detailliert beschrieben. In Kapitel 11 soll nun das Konzept der Anbindung anorganischer Nanopartikel an eine organische PU-Matrix auf Silika-Partikel mit besonderer Morphologie, der Himbeermorphologie, übertragen werden. Denn eine andere Art Kratzer zu vermeiden ist es, Oberflächen so zu gestalten, dass sie stets sauber, also frei von Schmutzpartikeln, sind oder sanft durch bloßes Abspülen mit Wasser gereinigt werden können. Dies verhindert, dass beim Reinigen Schmutzansammlungen durch mechanische Reibung den Lackfilm verkratzen. Himbeerpartikel sind für dieses Konzept wegen ihrer hohen Oberflächenrauigkeit von bedeutendem Interesse bei der Herstellung der erwähnten ultrahydrophoben Oberflächen. Hierzu sollen die Himbeerpartikel im PU-Lack homogen dispergiert und eingebaut werden. In einem zweiten Schritt nach dem Streichen einer Testfläche, sollen die Himbeerpartikel freigelegt und mit einem Hydrophobisierungsreagenz modifiziert werden. Die hohe Oberflächenrauigkeit der hydrophobierten anorganischen Partikel sorgt für einen zusätzlichen Anstieg der Hydrophobie und erzeugt eine Fläche, deren Kontaktwinkel oberhalb von 130° liegt. Neuartig und bislang noch nicht literaturbekannt stellt die Verankerung der Silika-Partikel mit Himbeermorphologie im Polyurethan dar. Die Möglichkeit, superhydrophobe PU-Silika-Mischdispersionen herzustellen und zu charakterisieren, wird im Folgenden untersucht.

11.1. Synthese und Charakterisierung der Himbeer-PU Dispersionen

Silika-Partikel mit Himbeermorphologie sind kommerziell nicht verfügbar und mussten für die Anwendung in PU-Dispersionen selbst synthetisiert werden. Die Herstellung wurde unter anderem von Viel^[72] und Schrautzer^[73] beschrieben und wurde analog durchgeführt. Allgemein wurden in zwei separaten Stöber-Ansätzen Silika-Partikel unterschiedlicher Durchmesser monodispers herangezogen. Dabei wurden die größeren Kernpartikel durch die Zugabe von Aminopropyltriethoxysilan (APTES) mit Amino-Gruppen und die kleineren Dekorpartikel mit 3-Glycidoxypropyltrimethylsilan (GPS) funktionalisiert. Die Menge des Funktionalisierungsreagenz betrug jeweils 0.65 g Silan pro Gramm SiO_2 . In einem letzten Reaktionsschritt wurden die Partikeldispersionen unterschiedlichen Durchmessers kombiniert und durch ihre chemische Modifizierung bildeten sich SiO_2 -Himbeerpartikel (Abbildung 11.1). Tabelle 11.1 listet die Mengen und Parameter für jeweils 500 g der entsprechenden Dispersion auf. Es wurden drei unterschiedliche Kernpartikelgrößen von 300, 400 und 500 nm verwendet. Der Prozess erweist sich als sehr empfindlich, so können geringe Änderungen oder Schwankungen der Parameter oder der verwendeten Chemikalien den resultierenden Durchmesser drastisch beeinflussen.

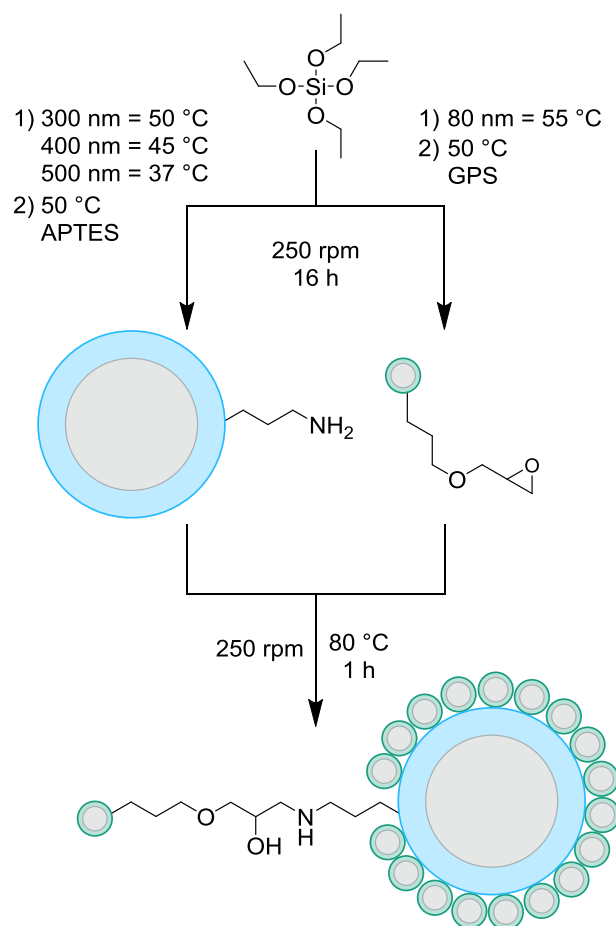


Abbildung 11.1 Kupplungsreaktion zwischen Epoxy-Dekorpartikeln und Amino-Kernpartikeln zu SiO₂-Himbeerpartikeln.

Tabelle 11.1 Rezepturen zur Synthese von Silika-Partikeln definierten Durchmessers.

Durchmesser [nm]	Ethanol [g]	25%ige wässr. Ammoniak-Lösung [g]	Tetraethylorthosilikat [g]	Wasser [g]	Temperatur [°C]
80	441.30	42.51	16.19	0.00	55
300	336.67	40.00	53.33	40.00	50
400	372.01	27.30	46.08	54.61	45
500	398.79	43.81	57.40	0.00	37

Durchmesser [nm]	Silika-Gehalt [Gew.-%]	APTES [g]	GPS [g]	Temperatur [°C]
80	0.86	0.00	2.85	50
300	2.68	9.41	0.00	50
400	2.34	8.12	0.00	50
500	2.87	10.12	0.00	50

Die theoretischen Betrachtungen zur Erzeugung der gewünschten Himbeermorphologie wurden zur Kontrolle durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen kontrolliert. Wie in Abbildung 11.2 eindrucksvoll zu erkennen ist, konnte die angestrebte Morphologie mit dem beschriebenen Syntheseverfahren erzeugt werden. In der Vergrößerung ließ sich bei den drei ausgewählten Beispielen von 300, 400 und 500 nm Kerngröße eine homogene Verteilung der Dekorpartikel erkennen. Die Vollständigkeit der Kupplungsreaktion zwischen den Amino- (Kern) und Epoxy-Gruppen (Dekor) konnte durch das bloß vereinzelte Auftreten loser Dekorpartikel bestätigt werden. Die beschriebene Methode eignete sich somit zur Herstellung von SiO₂-Himbeerpartikeln unterschiedlicher Größenordnung.

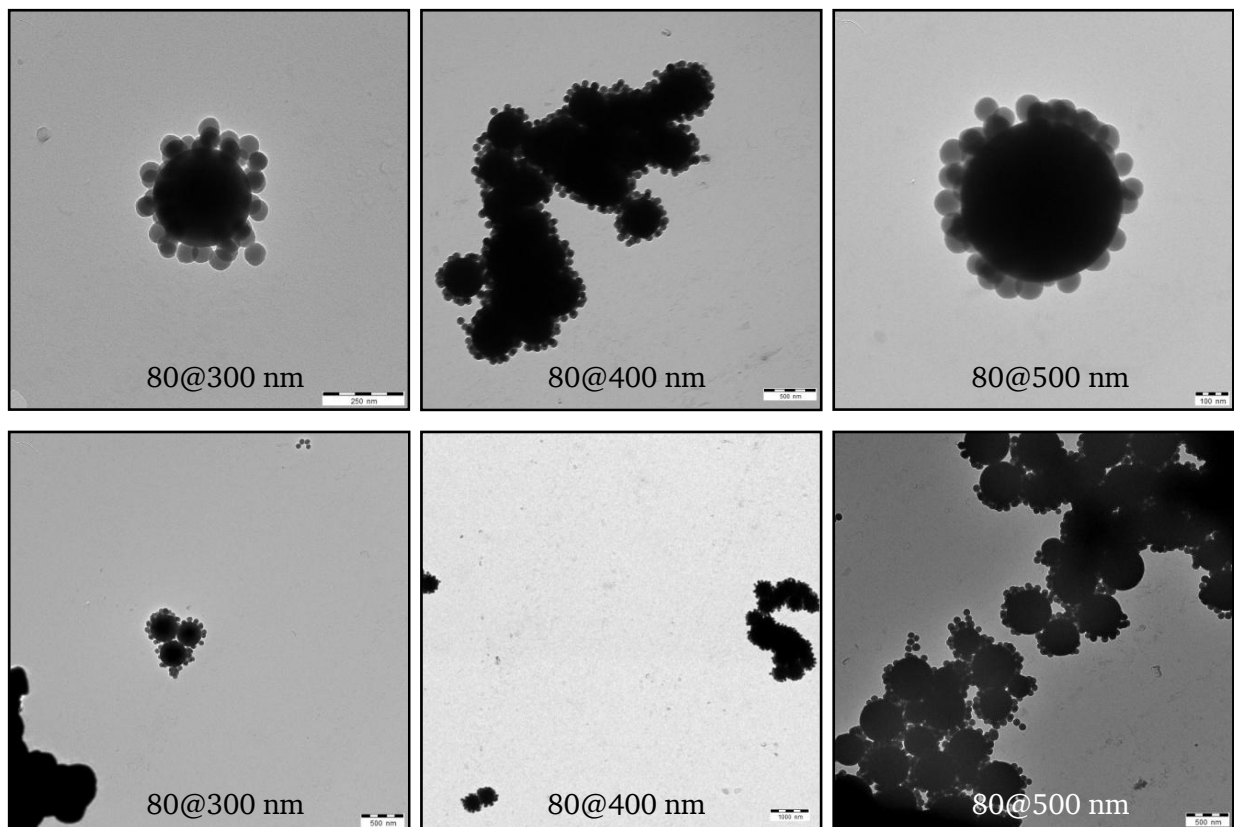


Abbildung 11.2 SiO₂-Himbeerpartikel mit 300 (links), 400 (mitte) und 500 nm (rechts) Kernpartikel, dekoriert mit 80 nm Partikeln.

Die hergestellten Silika-Partikel mit Himbeermorphologie sollten die Silika-Partikel zur Steigerung der Mikrokratzfestigkeit aus Kapitel 8 substituieren. Die Synthese der PU-Dispersion und der Schritt, an dem die Silika-Partikel der PU-Dispersion hinzugefügt wurden, wurden analog zu Kapitel 8 durchgeführt. Die Oberfläche der Silika-Himbeerpartikel wurde ebenso zu den bisherigen genannten Beispielen mit N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (DAPS) funktionalisiert. Dies stellte den Einbau der Silika-Partikel in die Polyurethanmatrix sicher. Das Polyurethan wurde aus dem Poly-HNA-900 (125 OHZ) und Desmophen 850 (280 OHZ) mit IPDI im NCO/OH-Verhältnis von 1.4 aufgebaut. Die mittlere OHZ beträgt 172. Die Kettenverlängerung und Hydrophilierung erfolgte mit EDA und AAS mit

einer Ionomerkonzentration von 4.0 Gew.-%. Der Überschuss an NCO-Gruppen betrug während des Reaktionsschritts $\text{NCO}/\text{NH}_x=1.1$. Beim Verdünnen wurde eine Himbeerparkeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 5.19 Gew.-% verwendet. Der Feststoffgehalt der PU-Dispersion wurde hierdurch auf 20 Gew.-% eingestellt. Der Silikagehalt des eingetrockneten Polymerfilms betrug ebenso 20 Gew.-%. Abbildung 11.3 veranschaulicht das gewählte Synthesekonzept. Es wurden drei SiO_2 -Himbeer-PU-Dispersionen, deren Himbeerpartikeldurchmesser von 300, 400 über 500 nm variiert wurden, erhalten.

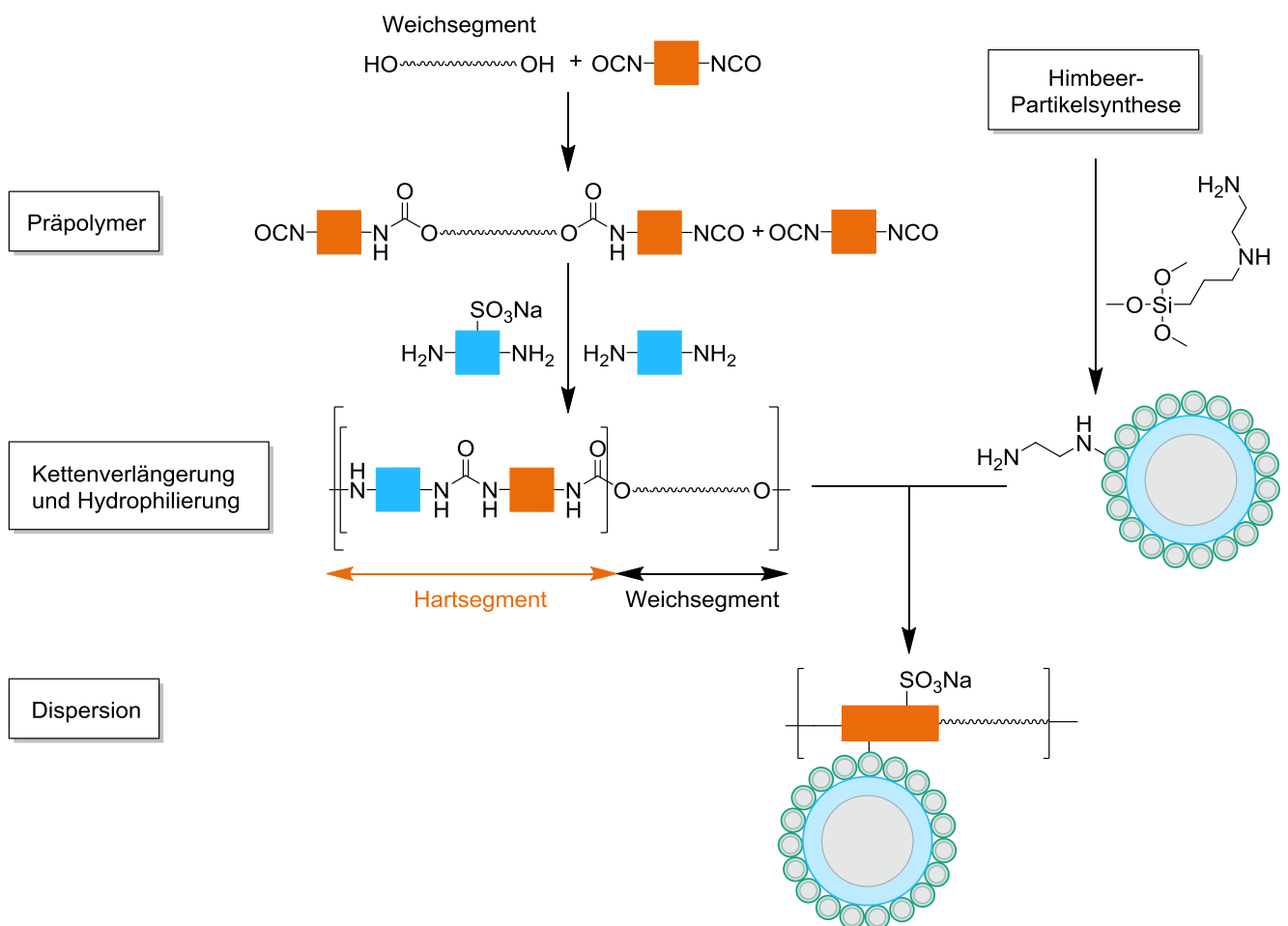


Abbildung 11.3 Reaktionsschema zur Herstellung SiO_2 -Himbeer-PU-Dispersion.

Es konnten erfolgreich lagerstabile Dispersionen hergestellt werden. Aufgrund der hohen Partikelgröße des anorganischen Füllstoffs tendierten diese zum Sedimentieren, konnten aber problemlos auch nach Monaten mechanisch redispersiert werden. Die erhaltenen SiO_2 -Himbeer-PU-Dispersionen besaßen aufgrund der Partikelgrößen von mindestens 300 nm und der damit verbundenen Lichtstreuung keine transparente Optik, konnten aber wie gewohnt durch Streichen auf zum Beispiel Holz appliziert wer-

den (Abbildung 11.4). Die starke Trübung des Polymerfilms wurde jedoch erst bei Millimeter dicken Schichten wahrgenommen.

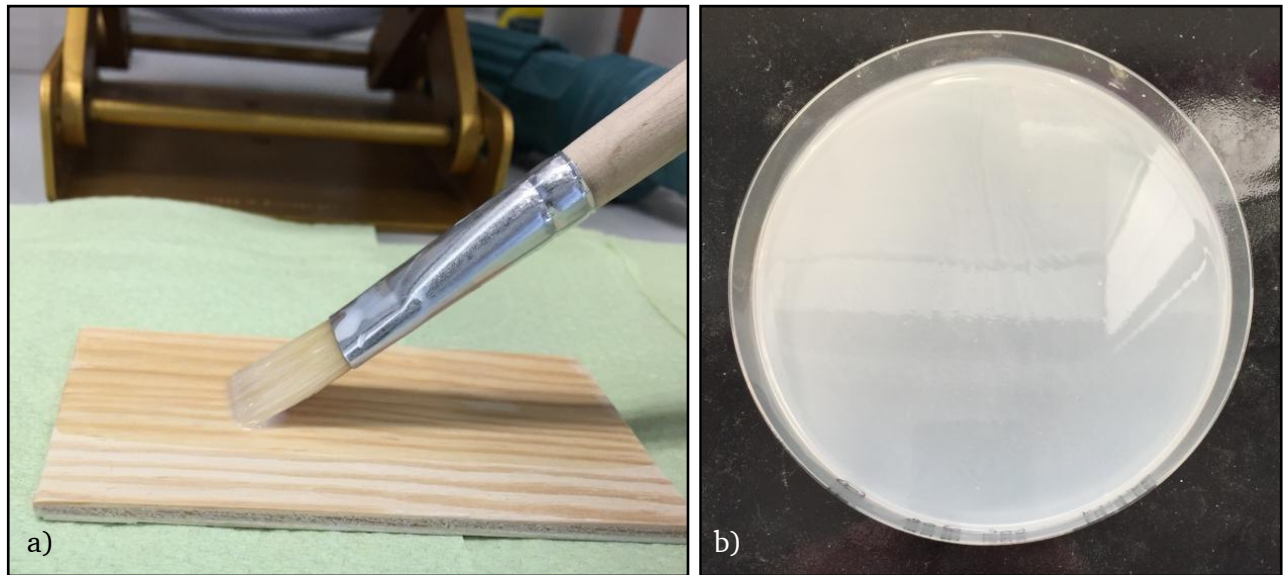


Abbildung 11.4 a) Applizierbarkeit der SiO_2 -Himbeer-PU-Dispersion auf Holz; b) Eintrockneter SiO_2 -Himbeer-PU-Film.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen sollten Aufschluss über die Verteilung der Himbeerpartikel im Polyurethan geben. Zu erkennen war, dass die Dekorpartikel (80 nm) sich während der Synthese der Hybriddispersionen nicht mehr von ihren Kernen (300/400/500 nm) lösten und somit stabil gebunden wurden. Weiterhin ließ sich bestätigen, dass durch Zugabe der Silika-Partikel während des Verdünnungsschrittes im Aceton-Prozess eine kovalente Bindung zwischen der Oberfläche, in diesem Fall aminfunktionalisiert, und dem wachsenden Polyurethan hergestellt wurde. Dies wurde deutlich, da die Dekorpartikel von einer dünnen Polymerschicht überzogen wurden. Die Partikel verschmolzen durch das zwischenliegende Polymer miteinander, was bei den transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zu einer Unschärfe der Partikelränder führte.

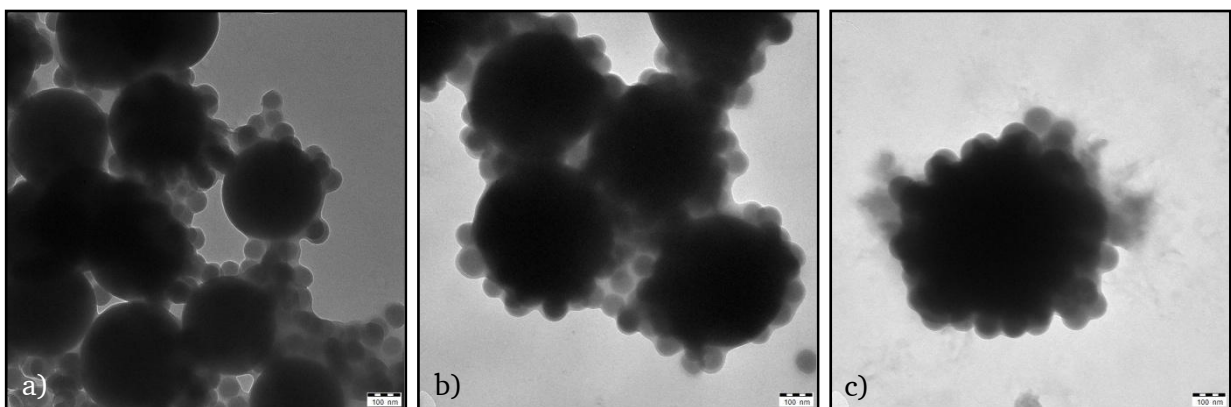


Abbildung 11.5 SiO_2 -Himbeer-PU-Dispersion mit 300 (a), 400 (b) und 500 nm (c) Kernpartikel, dekoriert mit 80 nm Partikeln.

Eine Übersicht über eine Verteilung entlang eines Querschnitts durch das Bulk-Material lieferte normalerweise die Kopplung der Ultramikrotomie und der Transmissionselektronenmikroskopie. Problematisch hierbei war das große einnehmende Volumen der SiO_2 -Himbeerpartikel. Dieses sorgte während der Probenpräparation für Komplikationen, somit konnten keine sauberen Dünnschnitte erhalten werden. Alternativ war es jedoch möglich mit der Diamantklinge des Ultramikrotoms schichtweise Material abzutragen, so dass dennoch ein Einblick mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops in das Innere der Lackschicht möglich war. Zunächst betrachtet erwieß sich die Schnittfläche nicht als perfekt plan, sondern besaß durch das Schneiden eine Mikrorauigkeit (Abbildung 11.6). Diese wurde durch das Herausreißen einzelner Nanopartikel und PU-Teile erzeugt. Dennoch sind die Aufnahmen wertvoll und aussagekräftig, da eine flächige Verteilung der SiO_2 -Himbeerpartikel über den gesamten PU-Film erreicht wurde. Es traten keine Bereiche ohne Nanopartikel auf, was für einen Erfolg der Synthese und einen homogenen Einbau der SiO_2 -Himbeerpartikel sprach.

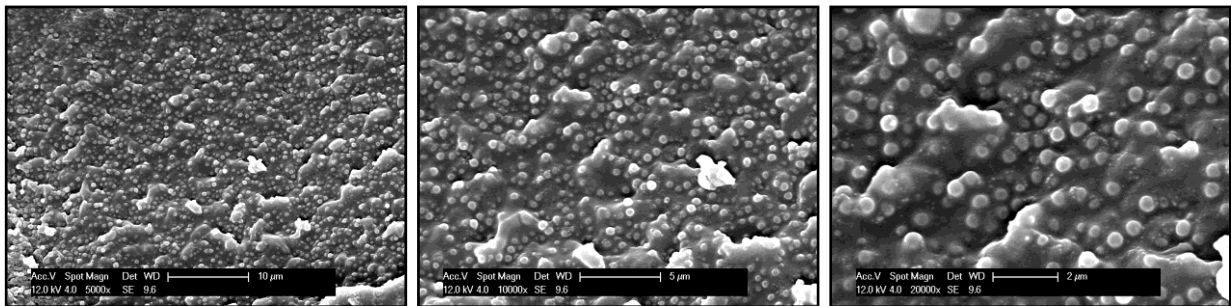


Abbildung 11.6 Durch Ultramikrotomie freigelegte Oberfläche eines 80@500 nm SiO_2 -Himbeer-PU-Lacks im REM.

11.2. Oberflächenbehandlung – Plasmabehandlung und Hydrophobierung

Das grundlegende Konzept, Silika-Himbeerpartikel in einer PU-Dispersion homogen zu dispergieren, konnte verwirklicht werden. Die Ultramikrotomschnitte bewiesen die feine Verteilung des Füllstoffs über den gesamten Querschnitt des PU-Films. Um jedoch den gewünschten Effekt der Selbstreinigung beziehungsweise der Ultrahydrophobie erreichen zu können, waren weitere Schritte notwendig. Nach dem Eintrocknen der PU-Dispersion standen bislang noch keine Himbeerpartikel aus dem Polymerfilm heraus. Die benötigte Oberflächenrauigkeit war bis zu diesem Punkt noch nicht gegeben. Erst durch den Einsatz eines abrasiven Verfahrens, wie das Plasma- oder Lösungsmittelätzen, wurde die gewünschte raue Partikeloberfläche der Himbeerpartikel freigelegt und konnte anschließend mit einem Hydrophobisierungsreagenz modifiziert werden (Abbildung 11.7).^[72]

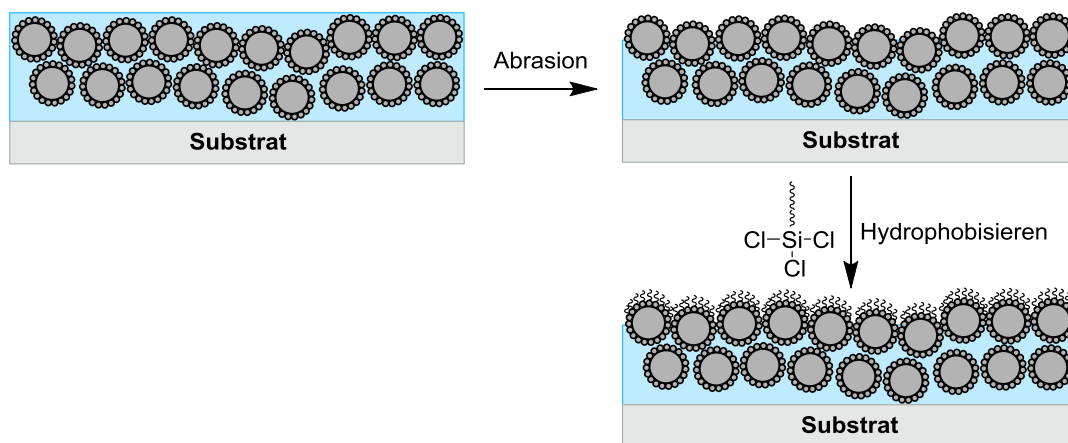


Abbildung 11.7 Modell zur Oberflächenhydrophobisierung von PU-Dispersionen mit Silika-Himbeerpartikeln durch abrasive Verfahren und Nachbehandlung mit hydrophoben Silanen.

11.3. Plasmaätzen

Die obersten Polymerschichten des Hybridfilms wurden durch eine Behandlung im Sauerstoffplasma abgetragen, so dass die Himbeerpartikel freigelegt wurden und die gewünschte Oberflächenrauigkeit erzeugt wurde. Hierzu wurden die Polymerfilme in einem Niederdruckplasmaofen der Firma Diener Electronic des Typs Femto einer zehnminütigen Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen. Der Sauerstoffvolumenstrom betrug 7.2 mL/min bei einem Kammerdruck von 0.8 mbar. Im Anschluss wurde die hydrophobierende Schicht durch zehnminütiges Einwirken von Trichlor(octadecyl)silan (TOS) eingebracht und überschüssiges Silan mit Cyclohexan heruntergewaschen. Dieses Verfahren lieferte die besten Ergebnisse. Alternative Silane zur Hydrophobierung waren Dichlordimethylsilan (DMS) oder Trimethylchlorsilan (TMS). Eine Optimierung der Oberflächeneigenschaften des hier beschriebenen innovativen Systems wurde von Cynthia Cordt^[168] im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt. Die

Oberflächenbeschaffenheit der Hybridfilme wurde durch Rasterelektronenmikroskopie überprüft (Abbildung 11.8).

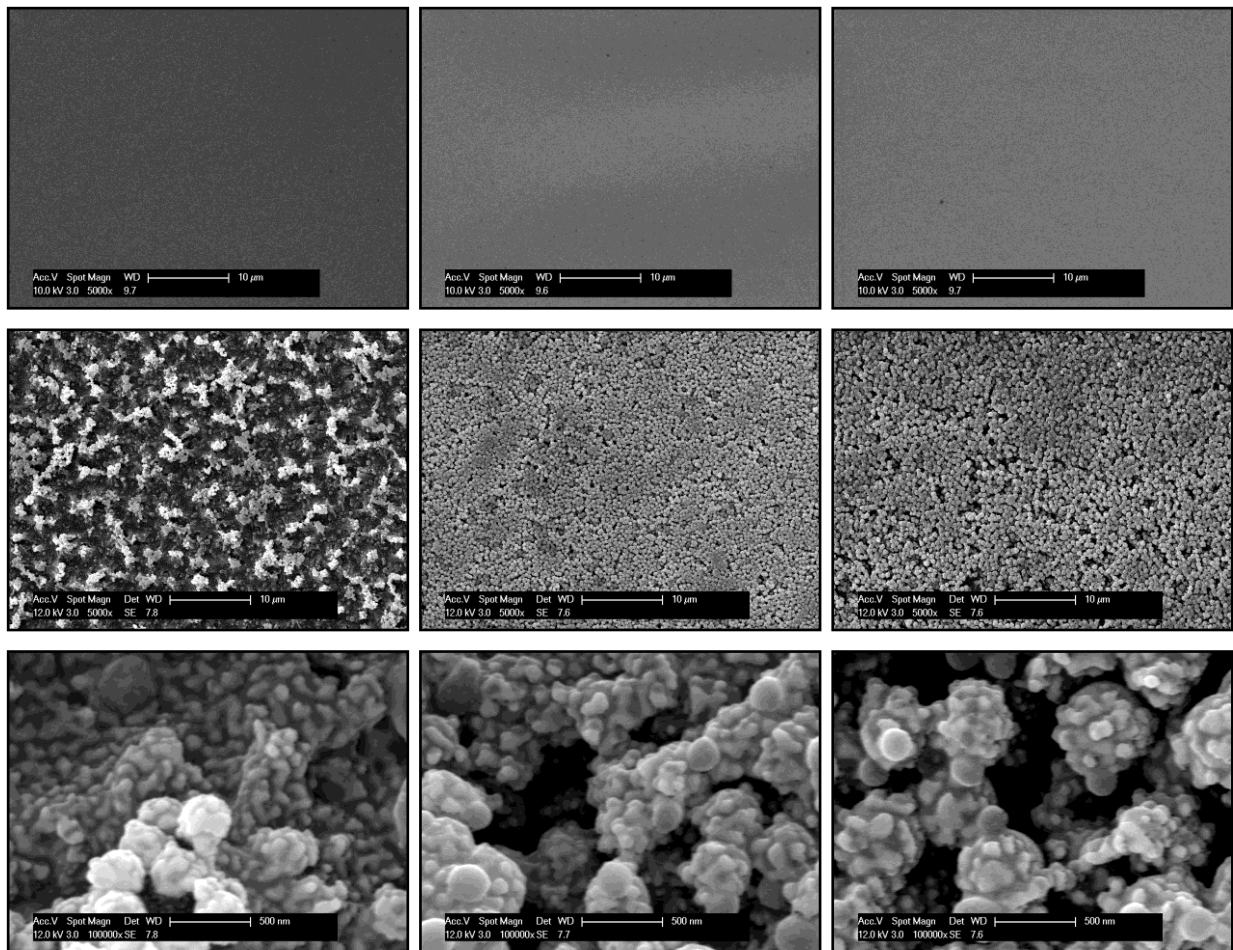


Abbildung 11.8 REM-Aufnahmen der Oberfläche von Himbeer-PU-Filmen. Von links nach rechts: 80@300 nm, 80@400 nm und 80@500 nm. Erste Zeile unbehandelt und zweite/dritte Zeile nach der Plasma- und Silanbehandlung.

Durch Betrachten der ersten Zeile der Abbildung 11.8 wurde eine völlig plane Ebene der PU-Filme aller drei Hybriddispersionen sichtbar. Wie erwartet standen keine Silikapartikel aus dem weichen Polymer hervor. Nach der Plasmabehandlung (zweite Zeile) trat wie geplant die ungeordnete Oberflächenstruktur auf. Das abrasive Sauerstoffplasma trug die obersten Polymerschichten des *Coatings* ab und legte somit die anorganischen plasmaresistenten Partikel frei. In der Vergrößerung (dritte Zeile) wurde die Mikrorauigkeit der Himbeerpartikel erkennbar. Es resultierte somit eine hervorragend strukturierte raue Oberfläche. Für die Partikeldispersionen mit 80@400 und 80@500 nm konnten vollständig geschlossene Schichten erreicht werden, wohingegen die Oberfläche der 80@300 nm aufgrund der unvollständigen Verteilung Einbußen der Oberflächenrauigkeit wahrnehmen musste. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden mit einer zweiten Methode, der konfokalen Mikroskopie verifiziert. Hierzu wurde ein Gerät von Keyence des Typs VK-X 210 verwendet (Abbildung 11.9 und Abbildung 11.10).

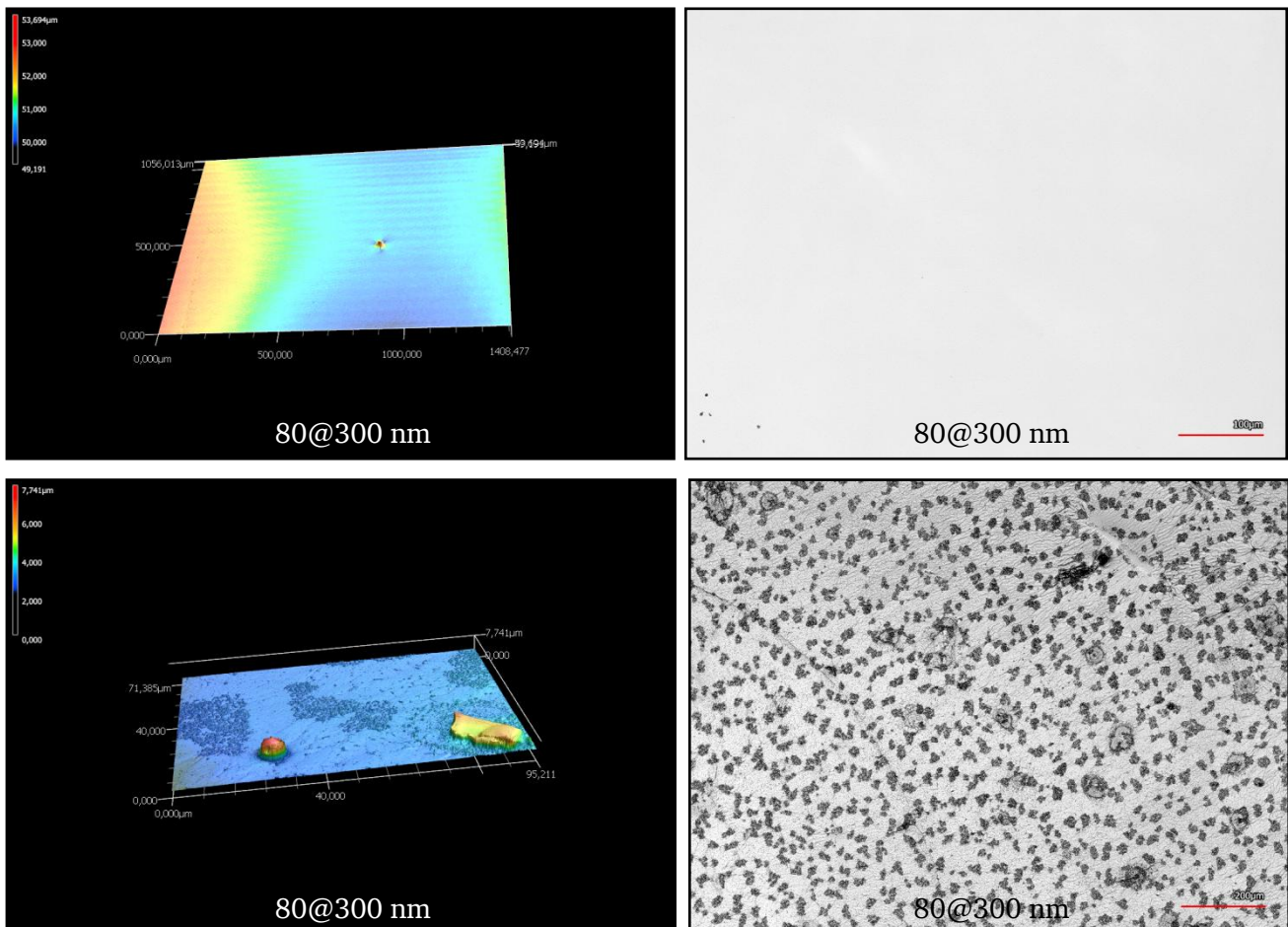


Abbildung 11.9 Konvokale Mikroskop-Aufnahmen des 80@300 nm Hybridfilms vor (oben) und nach (unten) der Plasmabehandlung und Hydrophobisierung.

Die Mikroskopaufnahmen des VK-X 210 aus Abbildung 11.9 unterstützten die Ergebnisse der REM-Aufnahmen. Vor der Behandlung lag ein ebener Lackfilm vor. Es war keinerlei Rauigkeit zu erkennen. Erst durch die Plasmabehandlung traten die Silikapartikel zum Vorschein. Die Vermutung, dass bei der 80@300 nm Dispersion eine nicht flächige Verteilung der Himbeerpartikel vorlag, wird bestätigt. Es traten große Abstände zwischen den einzelnen Partikeldomänen auf, was zu einer starken Abnahme der Oberflächenrauigkeit führte. Der Einfluss auf die Hydrophobie sollte im Folgenden durch Kontaktwinkelmessungen überprüft werden.

Die Oberflächenaufnahmen der Filme des 80@400 nm und 80@500 nm Typs sind in Abbildung 11.10 aufgeführt. Diese zeigten eine außerordentlich gute Oberflächenrauigkeit, wobei der 80@400 nm Film die gleichmäßigste Verteilung der Himbeerpartikel an der Oberfläche zeigte.

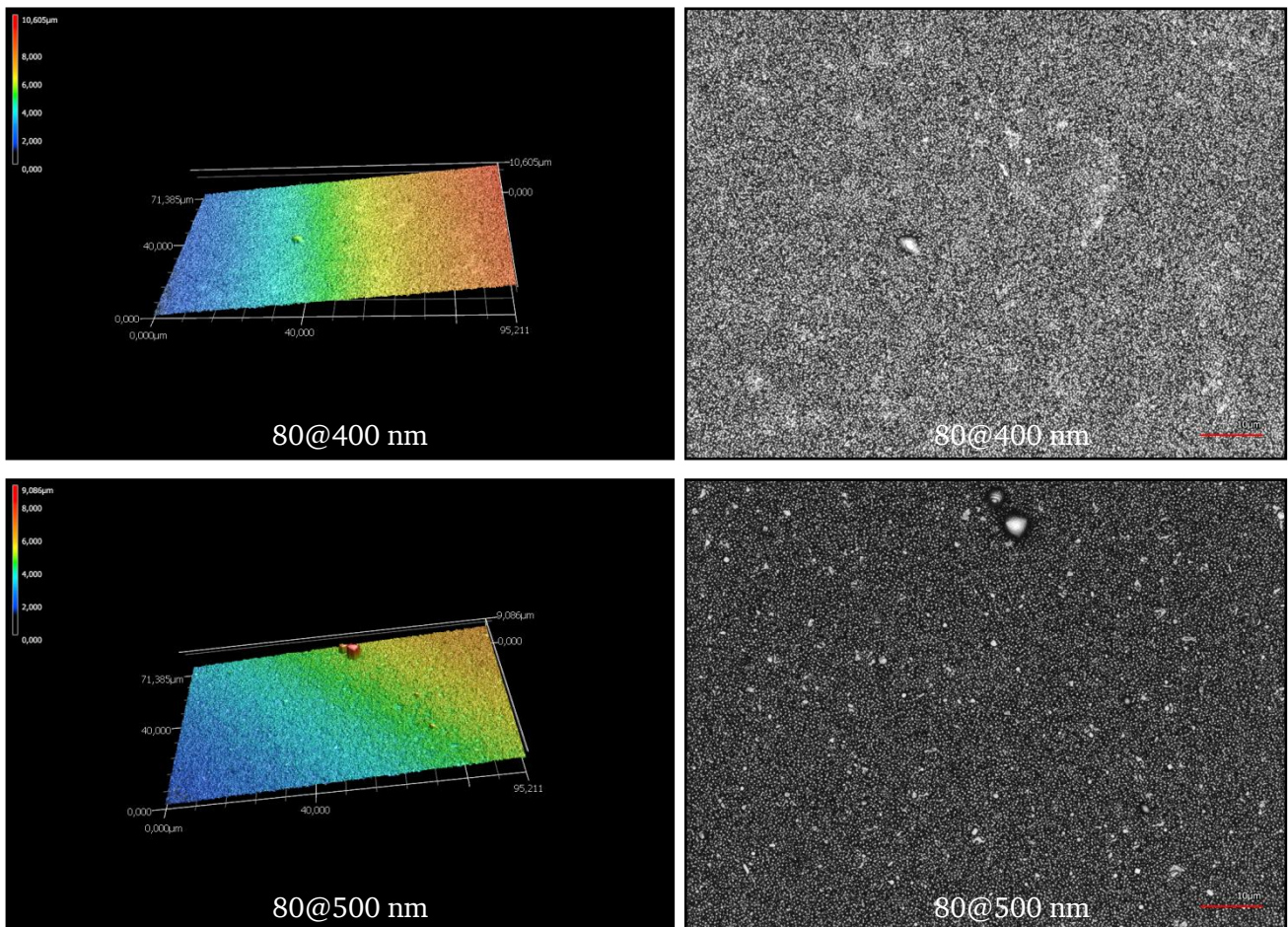


Abbildung 11.10 Konvokale Mikroskop-Aufnahmen von 80@400 nm (oben) und 80@500 nm (unten) Hybridfilmen nach der Plasmabehandlung und Hydrophobisierung.

Nachdem die Oberflächenbeschaffenheit der Filme umfassend mit REM- und Lichtmikroskop-Aufnahmen charakterisiert und deren Oberflächenrauigkeit nachgewiesen wurde, sollte das Konzept der Ultrahydrophobie auf seine Funktion überprüft werden. Um die Oberflächeneigenschaft zu quantifizieren, wurden Kontaktwinkelaufnahmen durchgeführt (Abbildung 11.11). Die unbehandelten PU-Lacke zeichneten sich durch eine hydrophile Oberfläche ($\Theta < 90^\circ$) aus. Sie besaßen durchschnittliche Kontaktwinkel von 66° und tendierten damit zur Wasserannahme. Wurde allerdings die Lackoberfläche von einer TOS-Schicht überzogen, nahm die Oberfläche eine hydrophobe Eigenschaft ($\Theta > 90^\circ$) an. Alle drei Dispersionstypen zeigten ähnliche Kontaktwinkel von circa 110° und ließen somit keine Differenzierung zu, da wie in den Mikroskopaufnahmen erkennbar war, plane Grenzflächen vorlagen. Wurden die Filme vor der Hydrophobierung mit Sauerstoffplasma behandelt, konnte eine Steigerung des Kontaktwinkels oberhalb von 120° erzielt werden. Dies entspricht etwa der *Performance* von Teflon[®]. In zwei der drei Fälle (80@400 und 80@500 nm) wurde die Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 160° ultrahydrophob ($\Theta > 150^\circ$). Hierbei wirkte sich die mangelnde Qualität der Oberfläche des 80@300 nm aus. Durch die ungleichmäßige Verteilung der Silikapartikel im PU, konnten lediglich Werte im Bereich von 130° erreicht werden. In diesem Fall konnte nicht mehr von einer ultrahydro-

phoben Oberfläche gesprochen werden. Tabelle 11.2 fasst die Kontaktwinkelmessungen zur besseren Übersicht noch einmal zusammen.

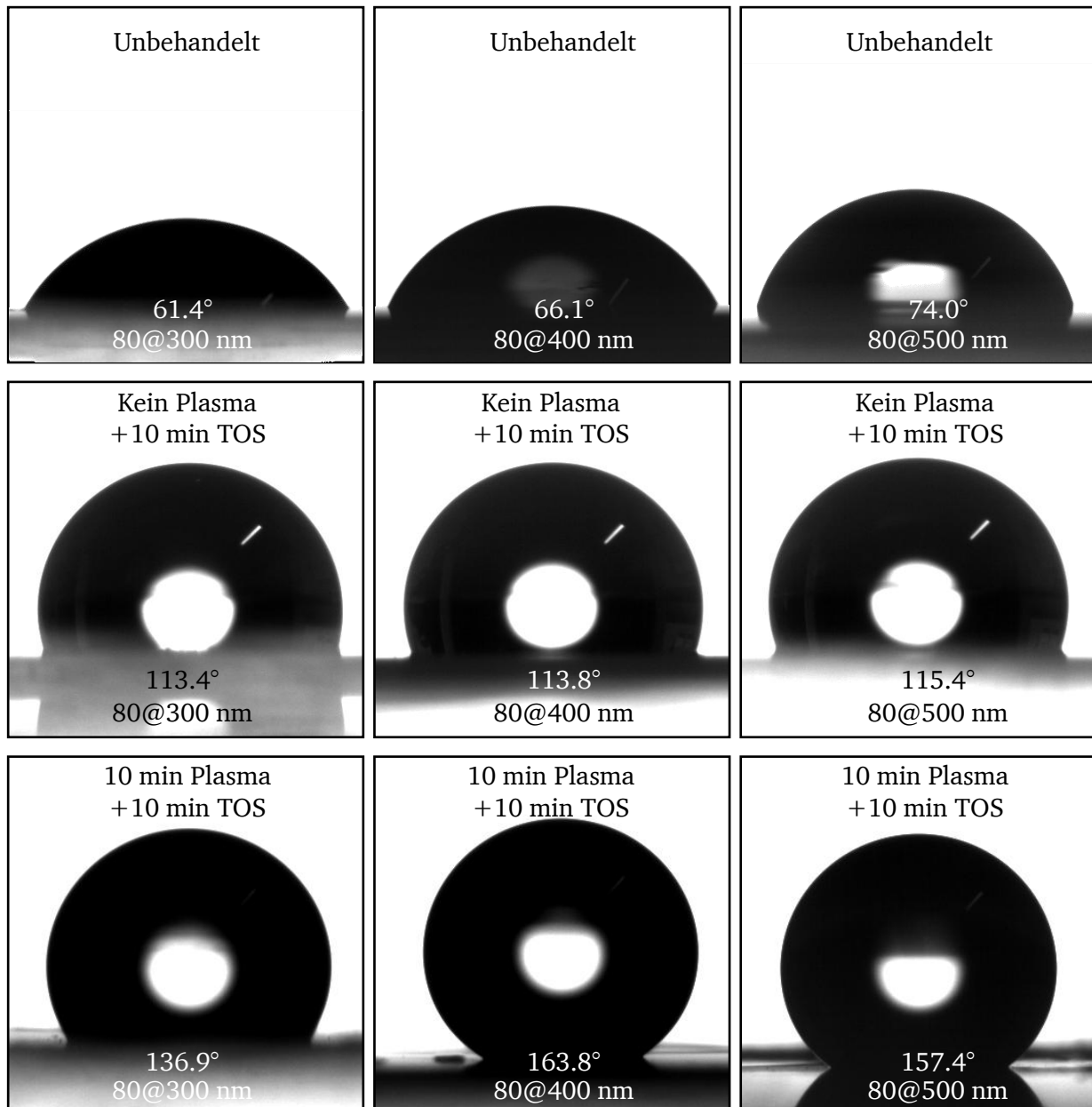


Abbildung 11.11 Kontaktwinkelmessungen der Himbeer-PU-Lacke: Unbehandelt (oben), nur silanisiert (mitte) und plasma-behandelt und silanisiert (unten).

Tabelle 11.2 Zusammenfassung der Kontaktwinkelmessungen der Himbeer-PU-Lacke.

Probe	Unbehandelt	Kein Plasma + 10 min TOS	10 min Plasma + 10 min TOS
80@300 nm	61.02 ± 3.67	112.52 ± 0.87	136.91 ± 0.04
80@400 nm	65.33 ± 2.21	113.19 ± 0.58	157.80 ± 3.38
80@500 nm	74.72 ± 1.24	113.27 ± 1.28	156.98 ± 1.70

11.3.1. Methode zur Prüfung der Abriebfestigkeit der plasmageätzten wasserabweisenden PU-Filme

Das verfolgte Ziel dieser synthetisierten ultrahydrophoben Oberflächen stellt die Prävention von Mikroverkratzungen durch die selbstreinigende Eigenschaft des PU-SiO₂-Hybridlacks dar. Doch die Problematik herkömmlicher synthetischer wasserabweisender Oberflächen ist die Abriebfestigkeit des angestrebten Effektes. Diesem Mangel wurde in der vorliegenden Arbeit vorgebeugt, indem die dispergierten SiO₂-Himbeerpartikel wie in Kapitel 8 mit Aminogruppen versehen wurden, um eine Anbindung an die PU-Matrix zu gewährleisten. Zur Kontrolle wurde auf eine Methode zur Charakterisierung der Abriebbeständigkeit zurückgegriffen, die das Wischen beziehungsweise Reinigen mit einem Haushaltsschwamm reproduzierbar simulierte.^[72] Hierzu wurde aus der weichen Seite eines handelsüblichen Haushaltsschwamms der Firma Aro® ein Schaumwürfel der Kantenlänge 1 cm herausgeschnitten und an der Unterseite eines Schnappdeckelglases befestigt. Das Gefäß wurde durch Befüllen mit Wasser auf ein Gesamtgewicht von 20 g eingestellt. So konnte gewährleistet werden, dass eine definierte Kraft auf dem Testschwamm lastete. Das präparierte Gefäß wurde locker in eine Klammer eingespannt und die zu testende Lackschicht wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 s/cm 15-mal hindurchgezogen (Abbildung 11.2).

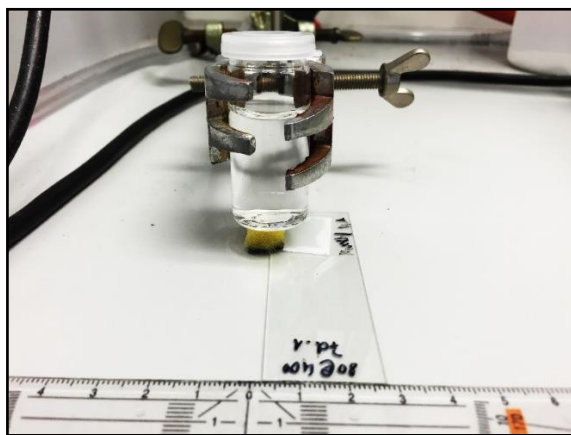


Abbildung 11.12 Test zur Abriebbeständigkeit von ultrahydrophoben SiO₂-PU-Hybridlacken.^[168]

Die folgenden Abriebtests wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit angefertigt.^[168] Es wurden die Hybriddispersionen des Typs 80@400 nm und 80@500 nm geprüft. Hierzu wurden die Filme einer O₂-Plasmabehandlung von 3, 5 und 10 min unterzogen und anschließend durch zehnminütiges Einwirken von TOS oberflächenmodifiziert. Die Filme wurden nach dem eingangs beschriebenen Verfahren geprüft. Die Änderung des Kontaktwinkels vor und nach der Abriebfestigkeitsprüfung wird in Tabelle 11.3 zur Übersicht dargestellt.

Tabelle 11.3 Kontaktwinkelmessungen der PU-Filme mit 80@400 und 80@500 nm Himbeerpartikeln nach dem Abriebtest.^[168]

	3 min	5 min	10 min	
	O ₂ -Plasma	O ₂ -Plasma	O ₂ -Plasma	
80@400 nm	144.99 ± 7.08	146.00 ± 5.25	151.93 ± 3.23	Vor Abrieb
80@400 nm	144.71 ± 1.52	141.13 ± 7.53	143.65 ± 6.11	Nach Abrieb
80@500 nm	142.93 ± 5.35	145.65 ± 4.82	153.01 ± 6.93	Vor Abrieb
80@500 nm	138.75 ± 4.06	138.83 ± 9.26	138.69 ± 6.06	Nach Abrieb

Grundlegend sanken die Kontaktwinkel erwartungsgemäß leicht bei allen Plasmabehandlungen verglichen mit den Startwerten. Für den Lack des Typs 80@400 nm konnten Verluste von 0.28° (3 min Plasma), 4.87° (5 min Plasma) und 8.28° (10 min Plasma) festgestellt werden. Für den zweiten untersuchten Typ 80@500 nm wurden Differenzen von 4.17° (3 min Plasma), 6.81° (5 min Plasma) und 14.32° (10 min Plasma) bestimmt. Dabei konnte ein Trend zu höheren Kontaktwinkelverlusten bei größeren Himbeerpartikeln und längeren Plasmabehandlungszeiten erkannt werden. Da durch das abrasive Sauerstoffplasma bei längerer Einwirkzeit mehr Polyurethan abgetragen wurde, ragten die Himbeer-SiO₂-Partikel aus dem PU-Film heraus. Dieser Sachverhalt ist für die Erzielung des wasserabweisenden Effektes essenziell, bietet allerdings durch die Oberflächenvergrößerung eine geräumigere Angriffsfläche für mechanische Belastungen. So sank folglich bei längerem Plasmaabtrag der Kontaktwinkel nach dem Abriebtest stärker als bei vergleichsweise kürzeren Einwirkzeiten. Dieser Zusammenhang bestand auch bei den 80@500 nm Hybridfilmen. Hier wurden jedoch durchschnittlich höhere Verluste der Kontaktwinkel gemessen. Da die 80@500 nm Himbeerpartikel ein größeres Raumvolumen einnahmen und somit einen kleineren Zwischenraum für die PU-Matrix aufwiesen, wurde bei gleicher Plasmaeinwirkzeit verhältnismäßig mehr Polymer abgetragen. Daraus resultierte eine größere Oberfläche, die durch den Abriebtest angegriffen werden konnte. Allerdings sind die Einbußen des Kontaktwinkels durch den Test mit maximal 14.32° im Rahmen der Testgenauigkeit als äußerst positiv zu betrachten. Läge keine Anbindung der Silikapartikel mit Himbeermorphologie an die PU-Matrix vor, würde ein stärkerer Abfall des Kontaktwinkels beobachtet werden. Generell kam es zu keinem Versagen der oberflächenmodifizierten wasserabweisenden PU-Dispersionslacke, was ein Indiz für eine gute Einbindung des anorganischen Materials in dem Polymer darstellt.

11.4. Lösungsmittelätzen

Zuvor wurde durch den Einbau von Himbeer-SiO₂-Partikel in PU-Dispersionen demonstriert, dass dieses Hybridmaterial ein geeignetes Ausgangsmaterial für streichbare ultrahydrophobe Substrate darstellt. Durch die Nachbehandlung mit abrasiven Sauerstoffplasma und hydrophobisierenden Trichlor(octadecyl)silan wurden Kontaktwinkel bis zu 158° erreicht. Um jedoch ganze Holzflächen zu modifizieren musste die Methode zur Hydrophobisierung verbessert und alltagstauglicher gestaltet werden. Eine kostengünstige und simple Methode, um dünne Schichten eines Polymers abzutragen, war das Lösungsmittelätzen. Die Polymerfilme wurden zum einen mit dem Lösungsmittel eingestrichen und zum anderen in ein Tauchbad für eine definierte Zeit gehängt. Im Anschluss wurden diese bei moderaten Temperaturen im Heißluftgebläsestrom getrocknet und zehn Minuten mit Trichlor(octadecyl)silan modifiziert. Dabei lieferte Trichlor(octadecyl)silan (TOS) unter den getesteten Silanen, Trichlor(octadecyl)silan (TOS), Dichlordimethylsilan (DMS), Trimethylchlorsilan (TMS) oder Trichlorperfluorooctylsilan die besten Ergebnisse und zeichnete sich durch einen hohen Siedepunkt und geringen gesundheitlichen Gefahren aus. Der leistungsstärkste Hybridlack 80@400 nm wurde zunächst unter Einwirkung der Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), Aceton und Methylethylketon (MEK) bei zwei, fünf und acht Minuten untersucht. Generell versagte der Lack bei einer Einwirkzeit von acht Minuten bei den ausgewählten Lösungsmitteln gänzlich. Für die Einwirkzeiten von zwei und fünf Minuten wurden lediglich Kontaktwinkel von 123° bis 138° mit einer Ausnahme von 152° erreicht (Tabelle 11.4). Allerdings deutlich erkennbar war die Steigerung des Ausgangskontaktwinkels von 65° (unbehandelt) beziehungsweise 113.8° (unbehandelt+10 min TOS) in den stark hydrophoben Bereich ab 120°.

Tabelle 11.4 Kontaktwinkel von 80@400 nm Himbeer-SiO₂-PU-Filmen nach Lösungsmittelaufstrich und zehnminütiger TOS-Behandlung.

Probe	Unbehandelt	Unbehandelt + 10 min TOS	2 min THF + 10 min TOS	2 min Aceton + 10 min TOS	2 min MEK + 10 min TOS
80@400 nm	65.33 ± 2.21	113.19 ± 0.58	123.02 ± 4.46	132.65 ± 0.32	138.51 ± 5.80
			5 min THF + 10 min TOS	5 min Aceton + 10 min TOS	5 min MEK + 10 min TOS
80@400 nm	65.33 ± 2.21	113.19 ± 0.58	152.08 ± 4.41	137.82 ± 4.63	137.53 ± 1.55

Erhöhte man die Lösungsmittelmenge um ein definiertes Volumen in einem Tauchbad aus Tetrahydrofuran, Aceton oder Methylethylketon, konnte die Hydrophobie der Materialien gesteigert werden. Betrachtete man zunächst eine Einwirkzeit von zwei Minuten, so zeigten die THF-behandelten Lacke durchschnittlich die höchsten Kontaktwinkel. Hierbei lagen diese bei THF knapp um 150°, was der Grenze zwischen hydrophob und ultrahydrophob entspricht. Aceton wies durchschnittlich leicht

niedrigere Kontaktwinkel von 142° auf, während MEK Substrate mit Kontaktwinkeln von circa 147° erzeugte (Tabelle 11.5). Die 150°-Grenze wurde in Einzelmessungen von den PU-Filmen 80@400 und 80@500 nm überschritten. Die Spitzenwerte der Kontaktwinkelmessungen können in Abbildung 11.13 verglichen werden.

Tabelle 11.5 Kontaktwinkel von Himbeer-SiO₂-PU-Filmen nach zweiminütigem Lösungsmitteltauchbad und zehninmütiger TOS-Behandlung.

Probe	Unbehandelt	Unbehandelt + 10 min TOS	2 min THF + 10 min TOS	2 min Aceton + 10 min TOS	2 min MEK + 10 min TOS
80@300 nm	61.02 ± 3.67	112.52 ± 0.87	147.01 ± 2.91	132.46 ± 4.42	146.1 ± 4.03
80@400 nm	65.33 ± 2.21	113.19 ± 0.58	149.13 ± 2.22	154.04 ± 5.56	144.57 ± 4.24
80@500 nm	74.72 ± 1.24	113.27 ± 1.28	152.03 ± 4.32	142.21 ± 4.58	152.58 ± 3.11

Bei einer Einwirkzeit von fünf Minuten des entsprechenden Lösungsmittels trat eine inhomogene Veränderung der Hydrophobie auf. Im Fall von THF wurde der Kontaktwinkel des 80@400 nm-Films leicht gesteigert, die beiden anderen Testfilme wiesen die gleichen oder niedrigere Resultate auf. Ebenso bei Aceton und MEK konnten nur einzelne Filme, für Aceton der Film des Typs 80@300 nm- und für MEK der 80@400 nm-Film, eine Steigerung des Kontaktwinkels vorzeigen (Tabelle 11.6).

Tabelle 11.6 Kontaktwinkel von Himbeer-SiO₂-PU-Filmen nach fünfminütigem Lösungsmitteltauchbad und zehninmütiger TOS-Behandlung.

Probe	Unbehandelt	Unbehandelt + 10 min TOS	5 min THF + 10 min TOS	5 min Aceton + 10 min TOS	5 min MEK + 10 min TOS
80@300 nm	61.02 ± 3.67	112.52 ± 0.87	147.76 ± 4.05	145.30 ± 5.38	Film versagt
80@400 nm	65.33 ± 2.21	113.19 ± 0.58	153.62 ± 0.83	131.89 ± 5.48	154.89 ± 2.50
80@500 nm	74.72 ± 1.24	113.27 ± 1.28	141.61 ± 2.54	134.77 ± 0.64	147.71 ± 2.83

Allgemein ließ sich schlussfolgern, dass eine Lösungsmittelbehandlung durch das Eintauchen in einen großen Überschuss Lösungsmittel für eine Einwirkzeit von zwei Minuten die durchschnittlich besten Resultate hervorbrachte. Das System war jedoch als sensibel bezüglich der Einwirkzeiten und Konzentrationen zu betrachten und konnte verglichen mit den Spitzenwerten der definierten Sauerstoffplasma-Methode nicht konkurrieren. Der deutliche Vorteil mit geringen Abzügen des Kontaktwinkels lag jedoch in der simplen Applizierbarkeit und Hydrophobisierung größerer Fläche mit der Option das System auf Holz oder andere Substrate zu übertragen. Weiterhin wurde für alle Lacktypen von 300, 400 und 500 nm demonstriert, dass die Schwelle von 120° für perfekt glatte Flächen mit der Lösungsmittel-Methode überschritten werden konnte. Die Qualität der Selbstreinigungsfunktion wurde im Folgenden untersucht.

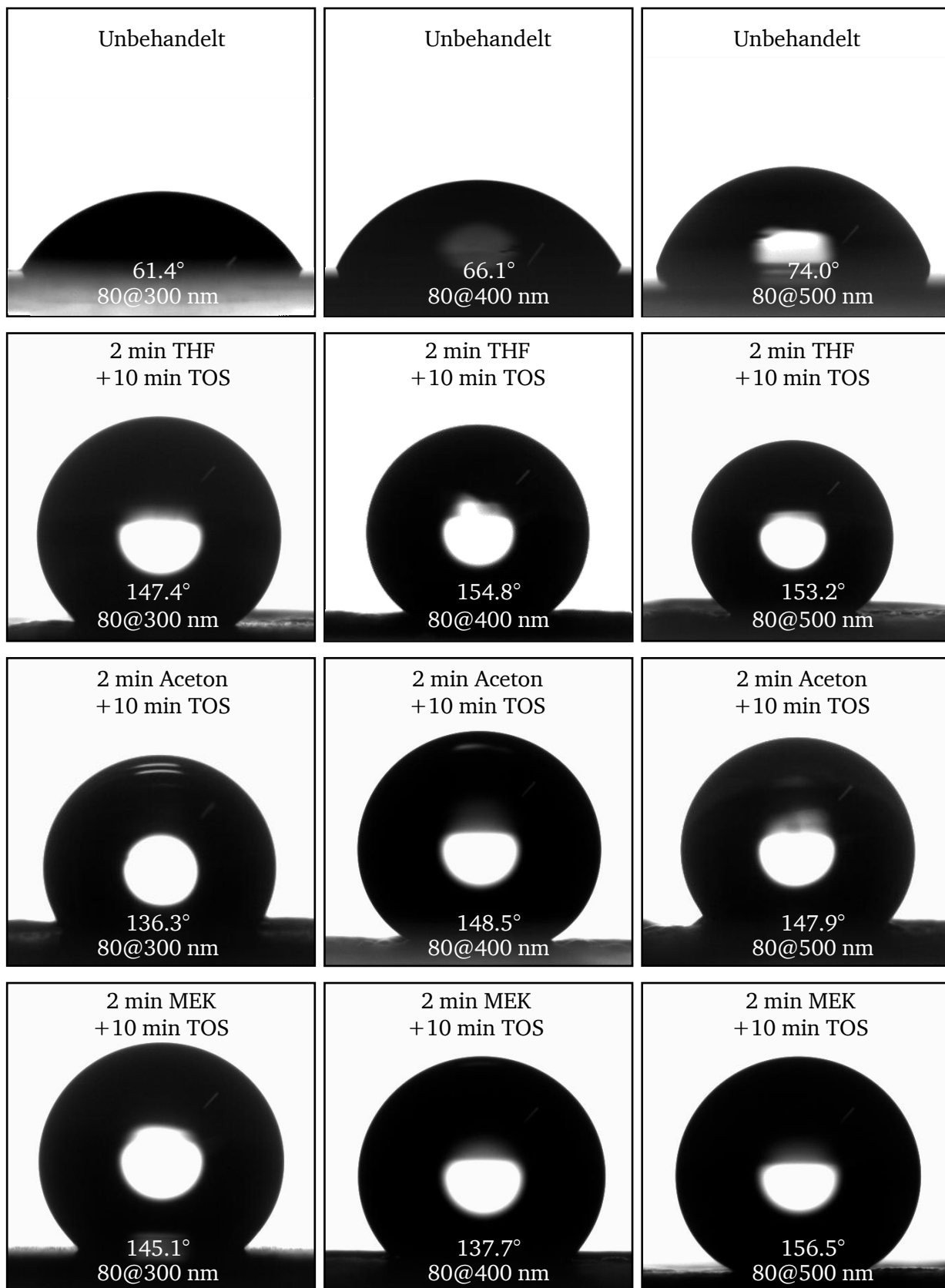


Abbildung 11.13 Kontaktwinkelaufnahmen von Himbeer-SiO₂-PU-Filmen nach zweiminütigem Lösungsmitteltauchbad und zehninütiger TOS-Behandlung.

Die Übertragung des Selbstreinigenden Lacks von einem Laborsystem auf eine real denkbare Anwendung sollte anhand eines Kiefernholzes getestet werden. Dabei wurde das Holzsubstrat mit der 80@400 nm Himbeer-SiO₂-PU-Dispersion mehrfach bestrichen, bis eine homogene glänzende Lack-schicht zu erkennen war. Abbildung 11.14 stellt den anschließenden Selbstreinigungsversuch dar. Zunächst wird die gute Benetzbarkeit der Substratoberfläche abgebildet. Hierbei traten Kontaktwinkel von 65° auf, das Material ist hydrophil. Der Reinigungseffekt sollte durch eine Rußverschmutzung illustriert werden. Das Auftropfen von Wasser zeigte jedoch keinerlei Wirkung. Der Wassertropfen spreitete sich über die Verschmutzung hinweg auf dem Substrat. Von einem Reinigungseffekt konnte nicht gesprochen werden.



Abbildung 11.14 Selbstreinigungstest von 80@400 nm Himbeer-SiO₂-PU-Film (unbehandelt) auf Kiefernholz.

Erfolgte dagegen bei dem gleichen Himbeer-SiO₂-PU-Film eine zweiminütige THF-Ätzung mit einer anschließenden zehnminütigen TOS-Behandlung wurde der Kontaktwinkel auf durchschnittlich 150° gesteigert (Abbildung 11.15). Wurde auf das modifizierte Material Wasser gegeben spreitete dieses sich nicht auf der Substratoberfläche sondern bildete stehende Wassertropfen aus. Diese stehenden Tropfen nahmen, ganz wie es bei der Lotuspflanze oder anderen ultrahydrophoben Oberflächen aus der Natur beschrieben wird, die Schmutzpartikel (Ruß) auf und trugen sie von der Oberfläche hinunter. Die Kontaktwinkel der beiden Materialien sind nochmals in Tabelle 11.7 zusammengefasst.



Abbildung 11.15 Selbstreinigungseffekt von 80@400 nm Himbeer-SiO₂-PU-Film auf Kiefernholz nach zweiminütigem THF-Ätzen und zehnminütiger TOS-Behandlung.

Die Lackfilme des Typs 80@300 und 80@500 nm eigneten sich jedoch nicht für diese Verwendung, da sie nach der Hydrophobierung auf dem Substrat starke Verkrustungen aufwiesen.

Tabelle 11.7 Zusammenfassung der Kontaktwinkel des unbehandelten und hydrophobisierten 80@400 nm Himbeer-SiO₂-PU-Films auf Holz

Probe	Unbehandelt	Unbehandelt + 10 min TOS	2 min THF + 10 min TOS
80@400 nm	65.33 ± 2.21	113.19 ± 0.58	150.18 ± 2.87

Für die Untersuchung der Oberfläche der drei Testlacke wurden rasterelektronische Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 11.5 bis Abbildung 11.7 zusammengefasst werden.

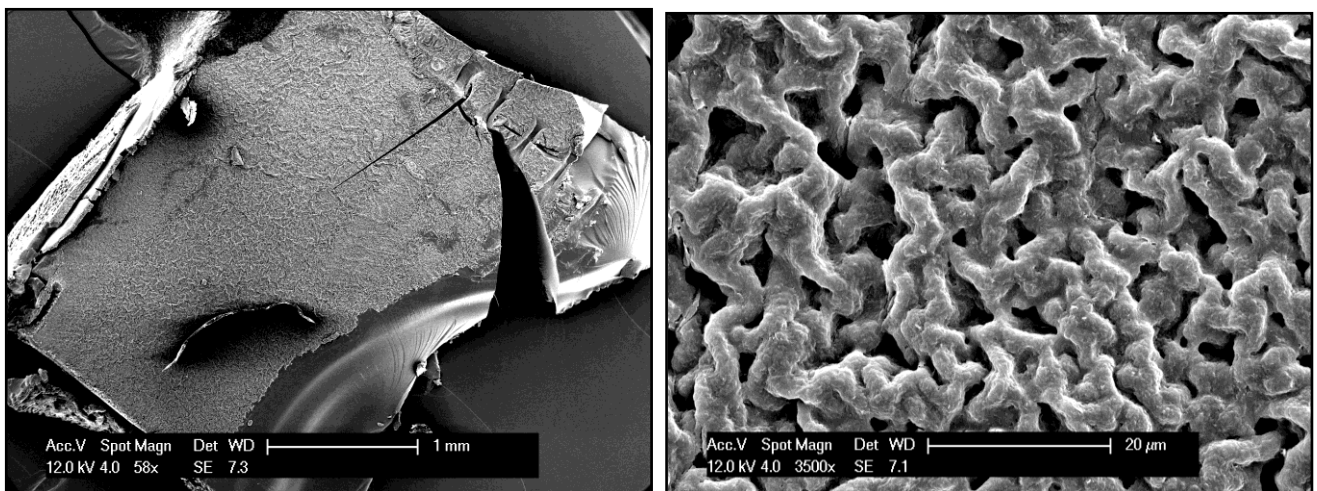


Abbildung 11.16 REM-Aufnahme der Oberfläche vom THF-geätzten und hydrophobisierten Himbeer-SiO₂-PU-Film (80@300 nm).

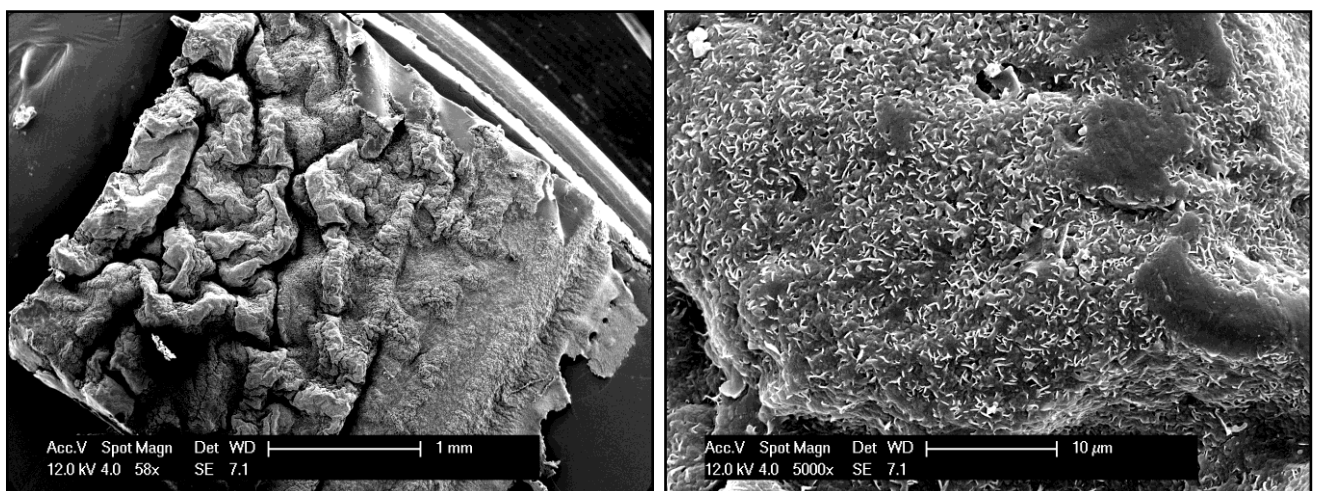


Abbildung 11.17 REM-Aufnahme der Oberfläche vom THF-geätzten und hydrophobisierten Himbeer-SiO₂-PU-Film (80@400 nm).

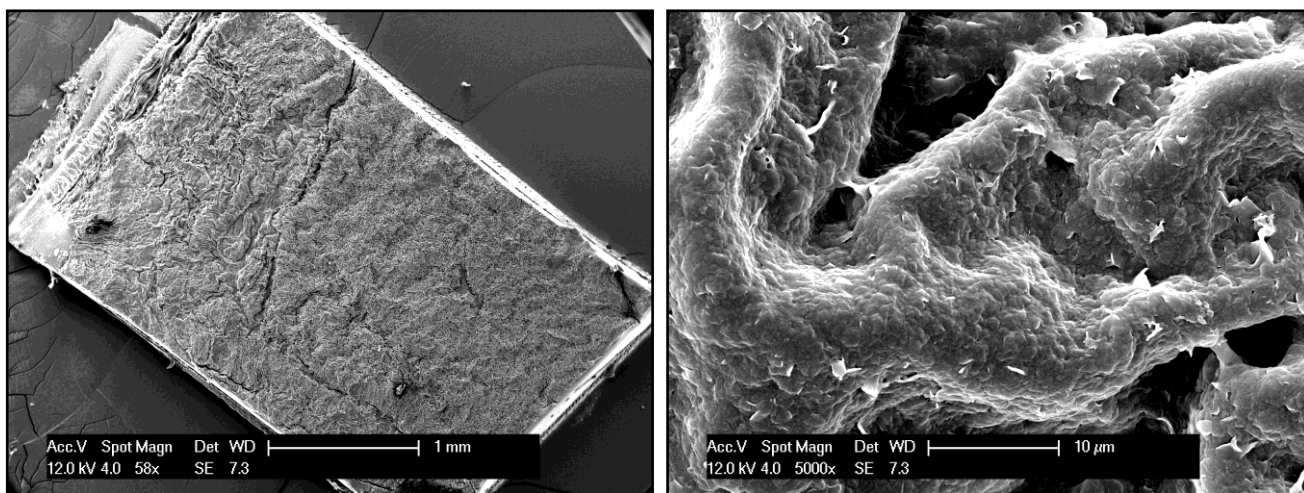


Abbildung 11.18 REM-Aufnahme der Oberfläche vom THF-geätzten und hydrophobisierten Himbeer-SiO₂-PU-Film (80@500 nm).

Die Aufnahmen zeigen keine perfekt freigelegten Silika-Nanopartikel mit Himbeermorphologie wie sie durch die Sauerstoffplasmabehandlung in Kapitel 11.2 erhalten wurden. Bei den drei unterschiedlichen Filmen war vor allem in der Vergrößerung eine starke Oberflächenrauigkeit zu erkennen. Wobei die Oberflächenstrukturen sich zwischen den Filmtypen 300, 400 und 80@500 nm deutlich voneinander unterschieden. Die Silikapartikel dagegen lagen in allen drei Typen nicht frei, sondern verblieben in den Pfaden zwischen den Furchen. Vorstellbar wäre, dass die Silika-Partikel aufgrund ihrer Größe von 300-500 nm eine weiträumige Vernetzung zwischen den Polymerketten durch den Polymerfilm hinweg verursachten. Die Folge ist, dass Lösungsmittelmoleküle die Oberfläche stark unterschiedlich abtragen, wobei freie silikafreie Polymerbereiche leichter gelöst werden als diejenigen in denen vermehrt Silika-Partikel sitzen. So kann das inhomogene Oberflächenbild erklärt werden. Der Effekt der Ultrahydrophobie ließ sich zwar eindeutig auf die beobachtete raue Oberflächenstruktur der Himbeer-SiO₂-PU Filme zurückführen, jedoch eine exakte Aussage über den Zusammenhang der Partikelgröße und Oberflächenbeschaffenheit des Films kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

11.5. Fazit

Das herausragende Konzept der Anbindung von Silikapartikel mit Himbeermorphologie an eine PU-Matrix konnte erfolgreich aufgezeigt werden. Es gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung der Silikapartikel durch Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie deren Amino-Modifikation für den Einbau in PU-Dispersionen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Anbindung des Polymers an den anorganischen Füllstoff gelang und dieser sich homogen über den Querschnitt des Polymerfilms erstreckte. Zur Herstellung ultrahydrophober Lackfilme unter Ausnutzung der Oberflächenrauigkeit wurde die Filmoberfläche durch zwei unterschiedliche abrasive Verfahren, dem Plasma- und Lösungsmittelätzen, freigelegt und anschließend mit Trichlor(octadecyl)silan (TOS) hydrophobisiert. Das Plasmaätzen lieferte dabei für 80@400 und 80@500 nm Hybriddispersionen Kontaktwinkel von circa 160° , so dass von einer ultrahydrophoben Oberfläche gesprochen werden konnte. Die generelle *Performance* des Lösungsmittelätzens lag mit durchschnittlichen Kontaktwinkeln von 150° gerade an der Grenze zur Ultrahydrophobie und konnte nur schwer mit der Plasma-Methode hinsichtlich der maximalen Kontaktwinkelwerte konkurrieren. Der deutliche Vorteil der Lösungsmittel-Methode konnte durch die Übertragung des Lacksystems auf Kieferholzplatten demonstriert werden. Dabei wurden allerdings auch die noch sehr empfindlichen Prozessparameter sichtbar. Es traten bislang Schwankungen der Resultate bezüglich Lösungsmittel, Konzentration, Schichtdicke und Einwirkzeit auf. Der Selbstreinigungseffekt konnte allerdings unter Beweis gestellt werden. Es konnte zum ersten Mal die synthetische Kombination von Silikapartikeln mit Himbeermorphologie und einer Polyurethandispersion vorgeführt werden. Dieses Lacksystem ist damit als neuartig und innovativ zu bewerten.

12 Selbstheilende Polyurethane

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Konzepte vorgestellt, die die Mikroverkratzung von intrinsisch weichen Lacken vermeiden. Abschließend soll in diesem Abschnitt eine letzte Methode demonstriert werden, wie bereits beschädigte Lackschichten durch einen Selbstheilungseffekt sich eigenständig reparieren. Hierzu wurden PU-Lacke und deren Eigenschaften nicht durch anorganische Nanopartikel aufgewertet. Deren besondere Funktionen, wie eine erhöhte Kratzfestigkeit oder ein selbstreinigender Effekt, sind bislang auf den Einbau spezieller Silikapartikel zurückzuführen. In dem folgenden Beispiel wurde die Funktion intrinsisch in die Polymerketten eingebaut, so dass das Polymer selbst zum eigenschaftsgebenden Material wurde. Die Idee eines selbstheilenden Polyurethans basiert auf den Ergebnissen von Odriozola et al.^[103]. Diese haben durch den Einbau eines aromatischen Disulfids, dem 4-Dithiodianilin, in ein verzweigtes Elastomer einen selbstheilenden Kunststoff entwickelt. Die Besonderheit des Materials stellt die Fähigkeit, bei einer Beschädigung wieder zusammenzuwachsen, dar. Diese Funktion wird durch die Disulfidmetathese der enthaltenen Gruppen ermöglicht.^[103] Von einander separierte Makromoleküle können sich durch Metathese umorientieren und somit die Schnittkante oder Beschädigung verschwinden lassen. Dieses Konzept sollte nun mit den wasserbasierten PU-Lacken kombiniert und analysiert werden. Für diese Arbeit von besonderem Interesse war der Einbau dieses Effektes in einen PU-Lack. Somit konnte die Funktionalität auf das Substrat Holz appliziert werden.

12.1. Synthese und Charakterisierung des selbstheilenden PU-Lacks

Als Ausgangsmaterial wurde Poly-HNA-900 (125 OHZ) und Desmophen 850 (280 OHZ) mit IPDI und 4-Dithiodianilin im NCO/(OH+NH₂)-Verhältnis von 1.4 umgesetzt (Abbildung 12.1). Die Effektive OHZ durch die Zugabe des Diamins 4-Dithiodianilin betrug 179 mg KOH/g. Die Kettenverlängerung und Hydrophilierung erfolgte mit EDA und AAS mit einer Ionomerkonzentration von 4.0 Gew.-%. Der Überschuss an NCO-Gruppen betrug während des Reaktionsschritts NCO/NH_x=1.1. Beim Verdünnen wurde ein Feststoffgehalt von 30 Gew.-% eingestellt.

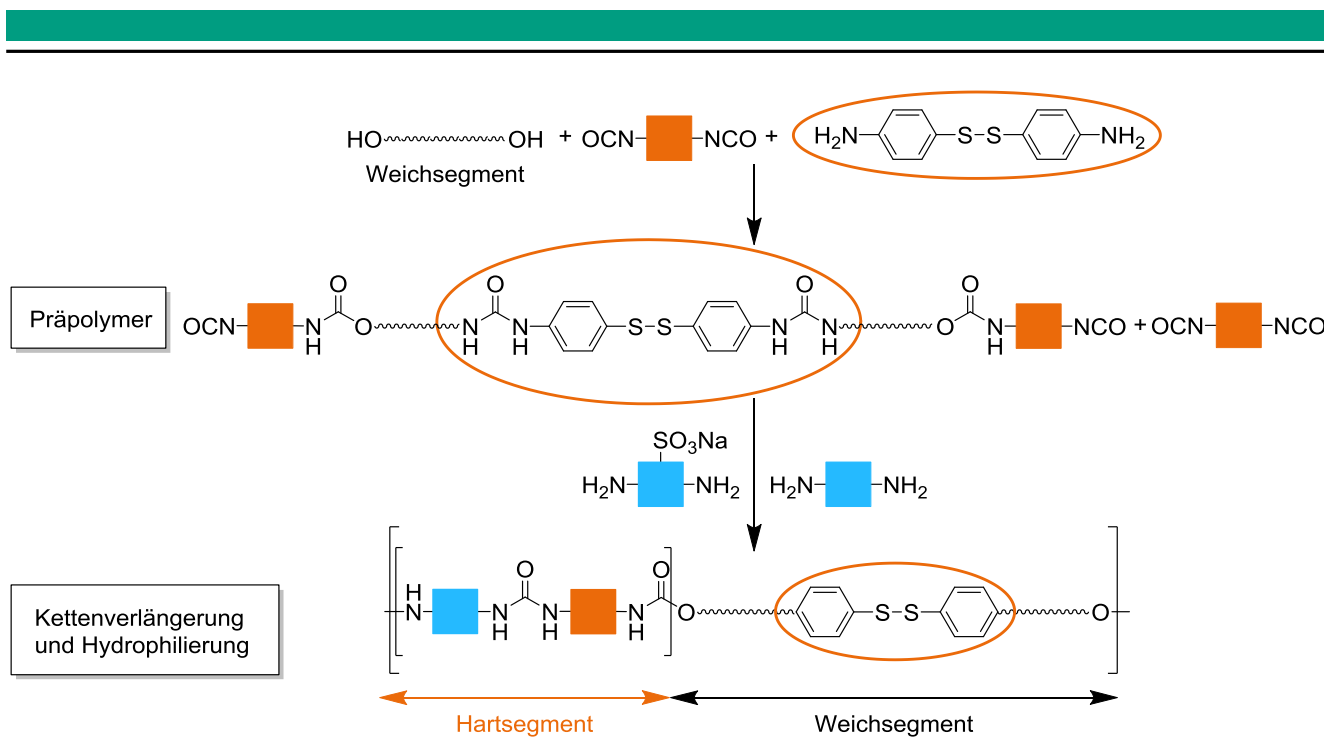


Abbildung 12.1 Reaktionsschema zur Implementierung der metathesefähigen aromatischen Disulfid-Gruppe in ein PU-Lack.

Im Präpolymersschritt wurden rechnerisch $8.62 \cdot 10^{-5}$ mol Disulfid pro Gramm Polymer in das Polyurethan einpolymerisiert. Bei einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 13751 g/mol (Abbildung 12.2) ergaben sich $7.27 \cdot 10^{-5}$ mol Ketten pro Gramm. Somit wurde jede Polymerkette im Mittel mit einem metathesefähigen 4-Dithiodianilin ausgestattet.

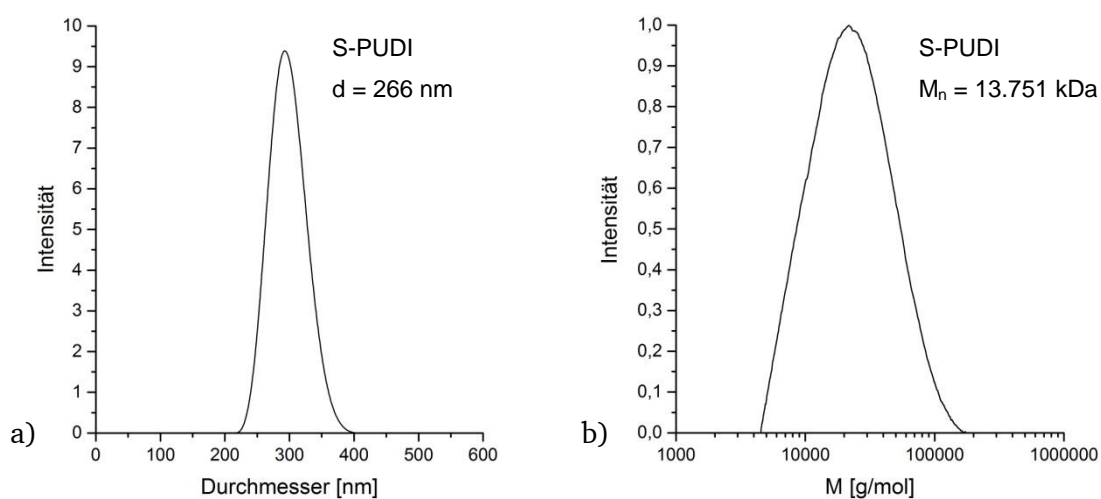


Abbildung 12.2 a) Partikelgrößenverteilung; b) Molmasseverteilung von S-PUDI (PMMA-Kalibration).

Die Partikelgröße der lagerstabilen PU-Dispersion betrug gemäß dynamischer Lichtstreuung 266 nm. Die Glasstemperatur des Weichsegmentes wurde bei 1.2 °C detektiert (Abbildung 12.3). Dieser Mess-

wert äußerte sich in einer hervorragenden Verfilmung des PU-Lacks auf den Substraten Holz oder Kunststoff.

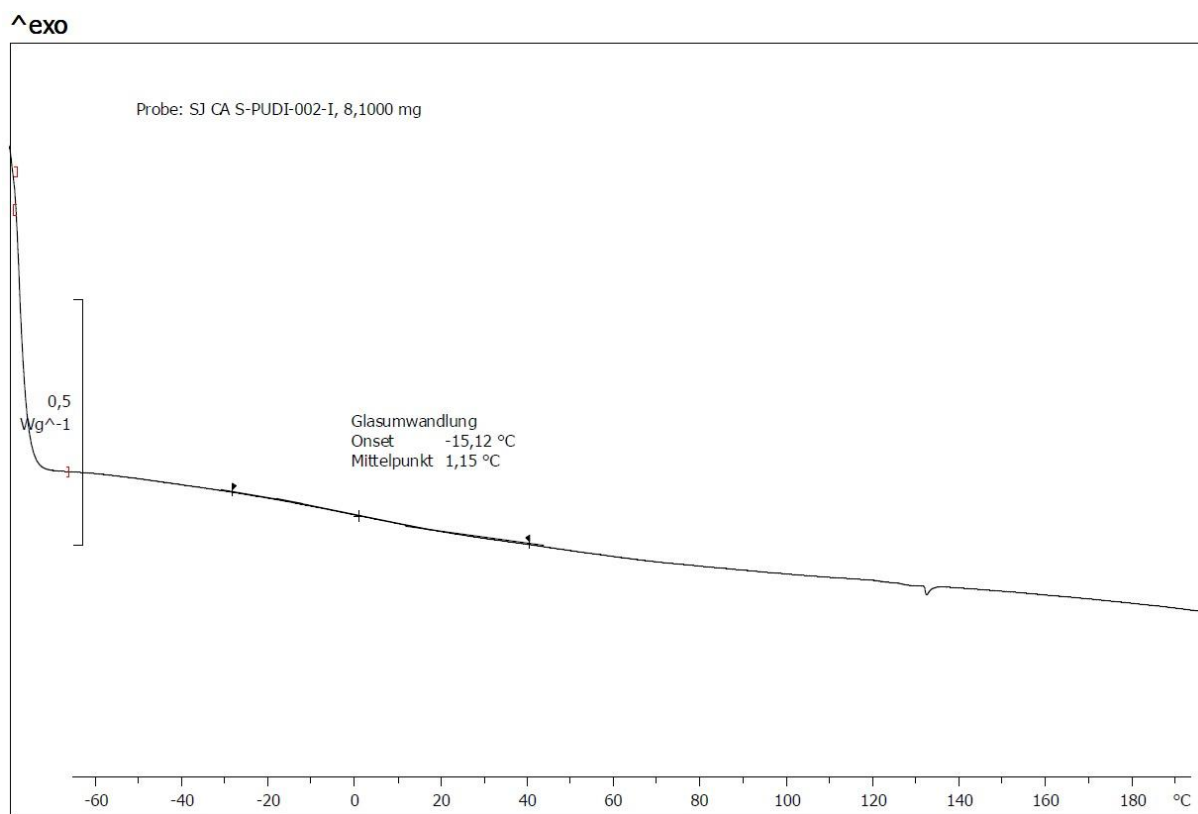


Abbildung 12.3 DSC-Messung mit Analyse der Glasktemperaturen für S-PUDI.

Die Reaktionsführung des Prozesses zur Einführung des 4-Dithiodianilins wurde bereits beschrieben und mit den entsprechenden Methoden analysiert. Im Folgenden sollte die Metathese-Aktivität der aromatischen Disulfide überprüft und im Polymer nachgewiesen werden.

12.2. Nachweis der Disulfidmetathese durch NMR-Spektroskopie

Die Metathese-Aktivität der Disulfide konnte allgemein in einer NMR-Kinetik nachgewiesen werden. Hierzu wurden äquimolare Mengen von 4-Dithiodianilin und p-Tolyldisulfid in Dimethylsulfoxid-d₆ gemischt und halbstündlich durch NMR-Spektroskopie bei 25 °C analysiert (Abbildung 12.4).

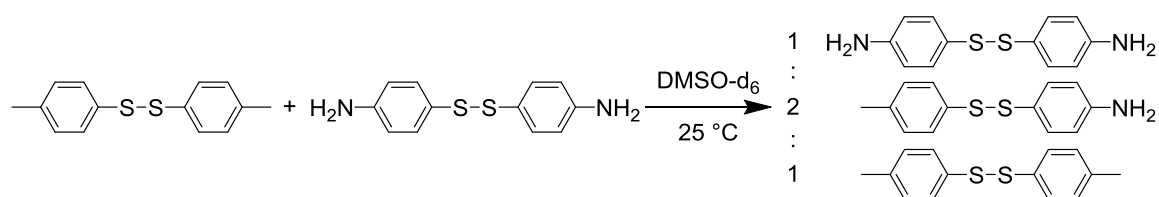


Abbildung 12.4 Reaktionsführung NMR-Kinetik der Disulfidmetathese.

Abbildung 12.5 zeigt eine Zuordnung aller Protonensignale der beteiligten Moleküle 4-Dithiodianilin, p-Tolyldisulfid sowie deren Mischprodukt im Gleichgewichtszustand. Die Singulette der Amino-Gruppe bei 5.48 ppm des 4-Dithiodianilins und der Methyl-Gruppe des p-Tolyldisulfids bei 2.25 ppm wurden zur Betrachtung des Gleichgewichtszustands herangezogen.

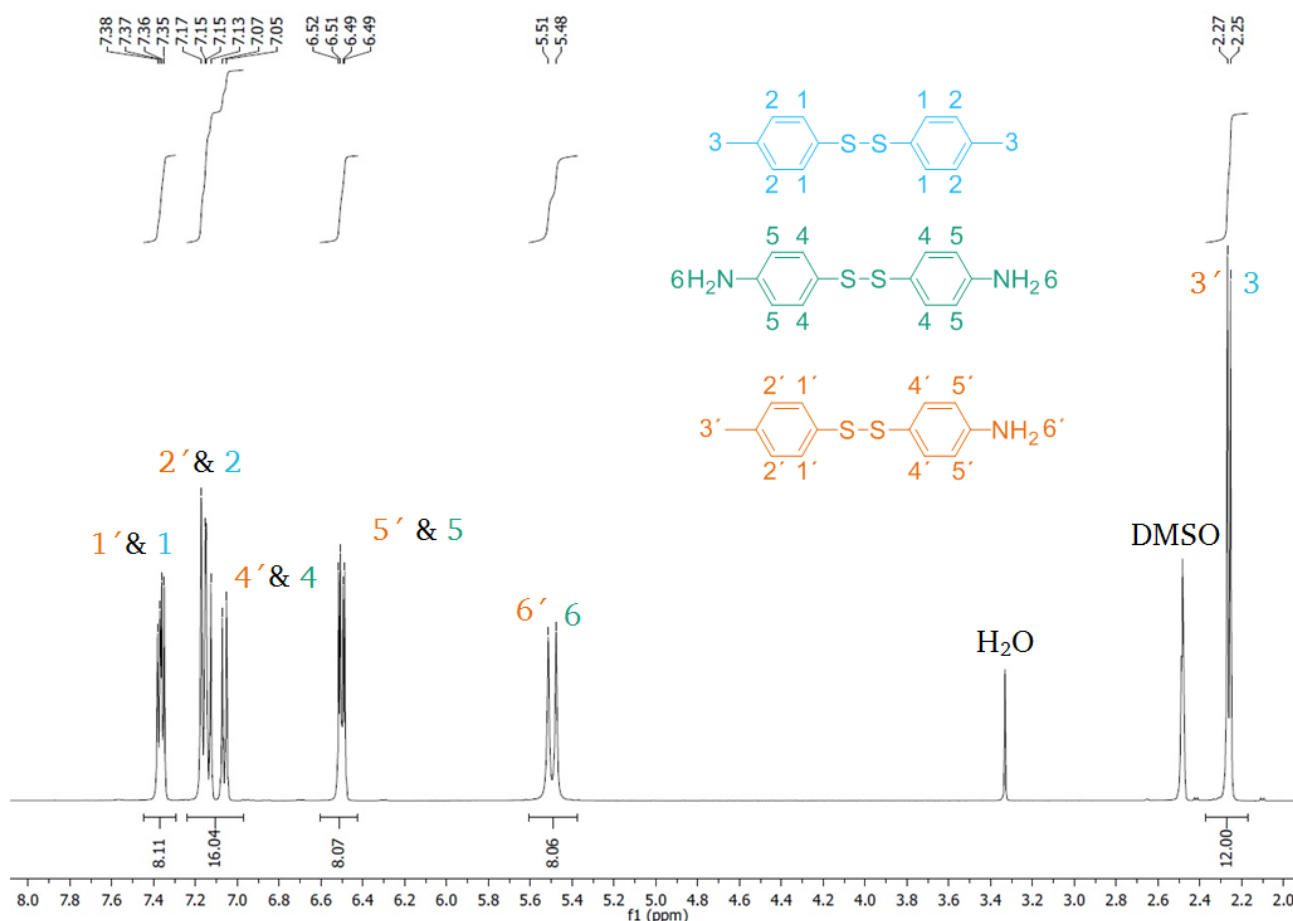


Abbildung 12.5 NMR-Spektrum des Gleichgewichtszustands zwischen 4-Dithiodianilin (25 mol%), p-Tolyldisulfid (25 mol%) und dem Mischprodukt (50 mol%) in DMSO-d_6 bei 25 °C.

Abbildung 12.6 zeigt einen Ausschnitt der kinetischen NMR-Messungen. Wie zu erkennen ist, trat der Gleichgewichtszustand bereits nach 2.5 h ein. In der Vergrößerung klar wahrzunehmen ist der Anstieg der beiden Singulette bei 2.27 und 5.51 ppm, die durch das Entstehen des Mischprodukts der Edukte erzeugt wurden. Anhand dieser zusätzlichen Signale wurde die Metathese-Aktivität der aromatischen Disulfide für 4-Dithiodianilin und p-Tolyldisulfid nachgewiesen.

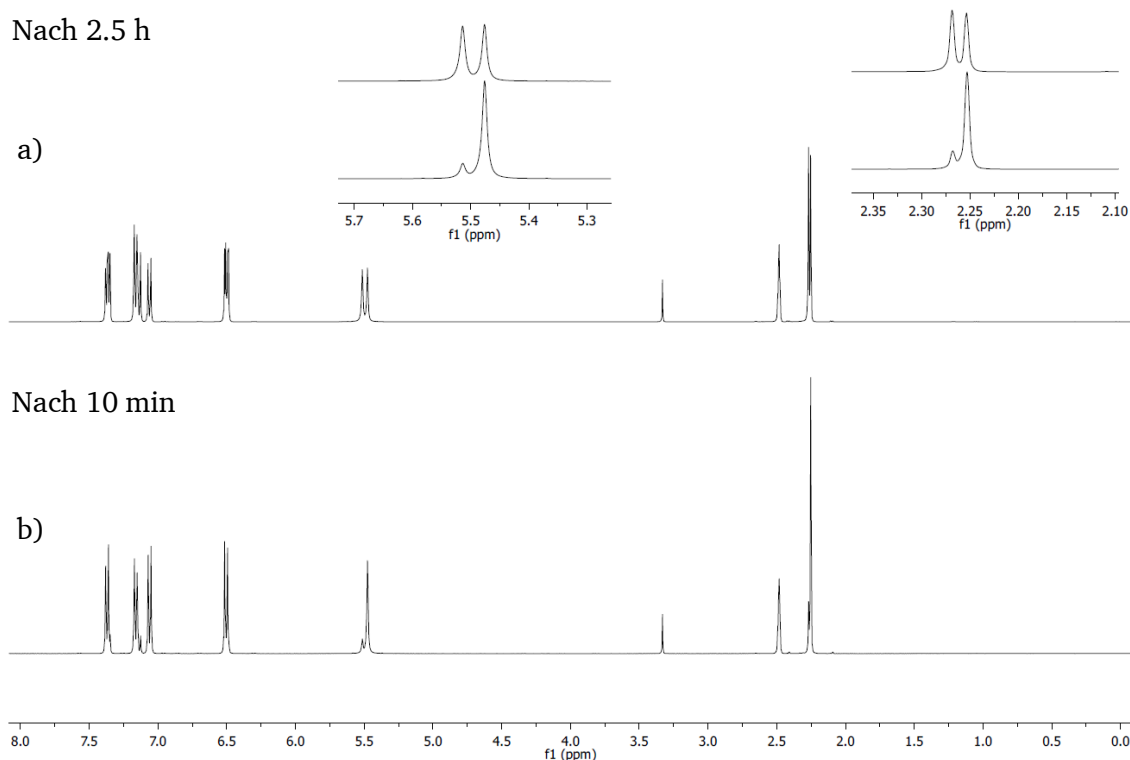


Abbildung 12.6 NMR-Spektren der Disulfidmetathese. a) Gleichgewichtszustand der Reaktion zwischen 4-Dithiodianilin und p-Tolyldisulfid (nach 2.5 h); b) Ausgangszustand der Reaktionskinetik (nach 10 min).

Nachdem das allgemeine Funktionsprinzip der Disulfidmetathese als Referenz nachgewiesen wurde, konnte die Wirkung im Polymer untersucht werden. Hierzu wurde das disulfidmetathesefähige Polymer S-PUDI in DMSO- d_6 gelöst und mit einer äquimolaren Menge p-Tolyldisulfid versetzt. Dabei bezieht sich die Menge des p-Tolyldisulfids auf die eingebauten 4-Dithiodianilin-Gruppen. Während der Reaktion wären der Abbau des Polymers und ein Verschwinden der monomeren Gruppen zu erwarten. Wird der NMR-Spektren-Vergleich (Abbildung 12.7) zu Rate gezogen, ließ sich kein schlagkräftiger Beweis einer Metathesereaktion zwischen p-Tolyldisulfid und dem Polyurethan finden. Die aussagekräftigen Signale der Reaktionsprodukte bei 2.25 ppm wurden durch die Signale des Polymerrückgrats vollständig überlagert. Darüber hinaus erwies sich die NMR-Spektroskopie für den vorliegenden Fall als nicht sensitiv genug, da die aromatischen Signale des p-Tolyldisulfids zu intensitätsschwach auftraten.

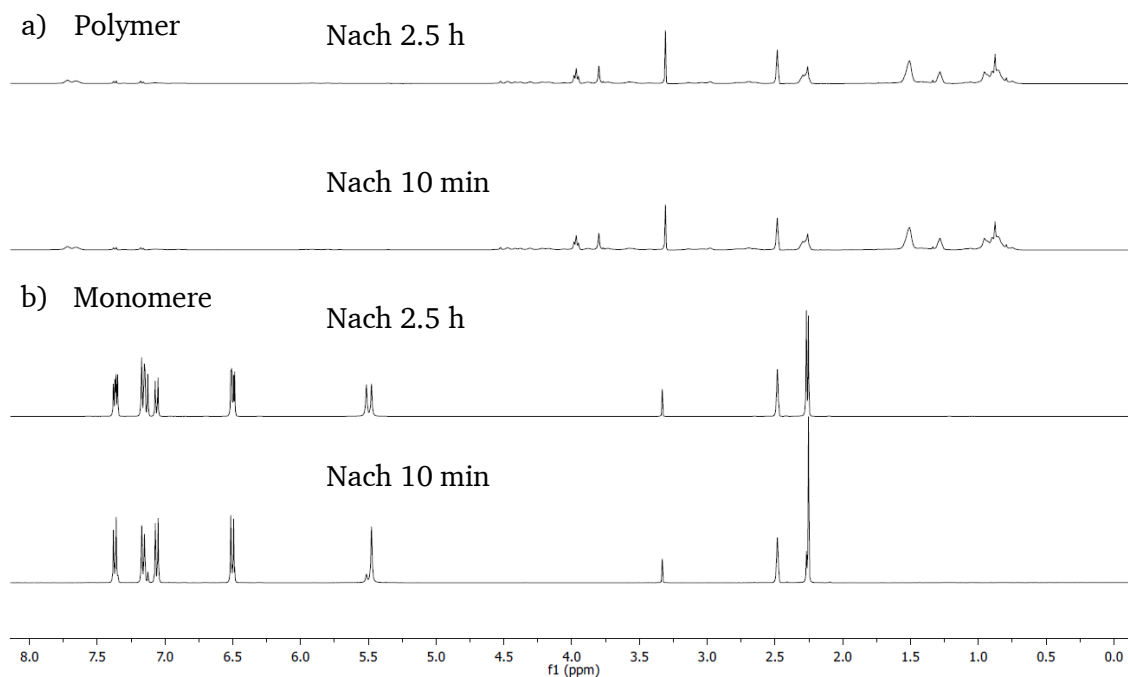


Abbildung 12.7 Vergleich der NMR-Spektren der monomeren Edukte mit S-PUDI. a) Polymere Probe nach 10 min bzw. 2.5 h; b) Monomere Probe nach 10 min bzw. 2.5 h.

12.3. GPC-Kinetik der Selbstheilung

Ein eindeutiger Beweis des metathesefähigen wasserbasierten Polyurethanlacks sollte mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) gefunden werden. Diese Methode sollte Aufschluss darüber geben, ob die Zugabe des monomeren p-Tolyldisulfids für einen Molmassenabbau des Polyurethans sorgte. Hierzu wurde ein 50facher Überschuss des p-Tolyldisulfids, bezogen auf die metathesefähigen Gruppen im Polyurethan, zum S-PUDI hinzugegeben und eine kinetische GPC-Betrachtung angefertigt. Der Überschuss des Monomers stellte die Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten der Abbauprodukte sicher. Abbildung 12.8 veranschaulicht deutlich die Konsequenzen der Abbaureaktion. Werden die Elugramme betrachtet, so verbreiterten sich mit laufender Reaktionszeit die aufgezeichneten Graphen. Dies bedeutet, je länger die Reaktion zwischen p-Tolyldisulfid und S-PUDI lief, desto breiter wurde das Signal beziehungsweise bildete sich eine Schulter aus. Da Moleküle mit kleiner Molmasse länger in der GPC-Säule verweilen und somit später eluiert werden, zeichnete sich ein Trend zur Verkleinerung der durchschnittlichen Molmasse ab. Wurden die Elugramme durch eine PMMA-Standardkalibrierung in Molmassenverteilungen transferiert (Abbildung 12.8) wurde der Abbau des Polymers durch die metathesefähige Monomer-Gruppe deutlich.

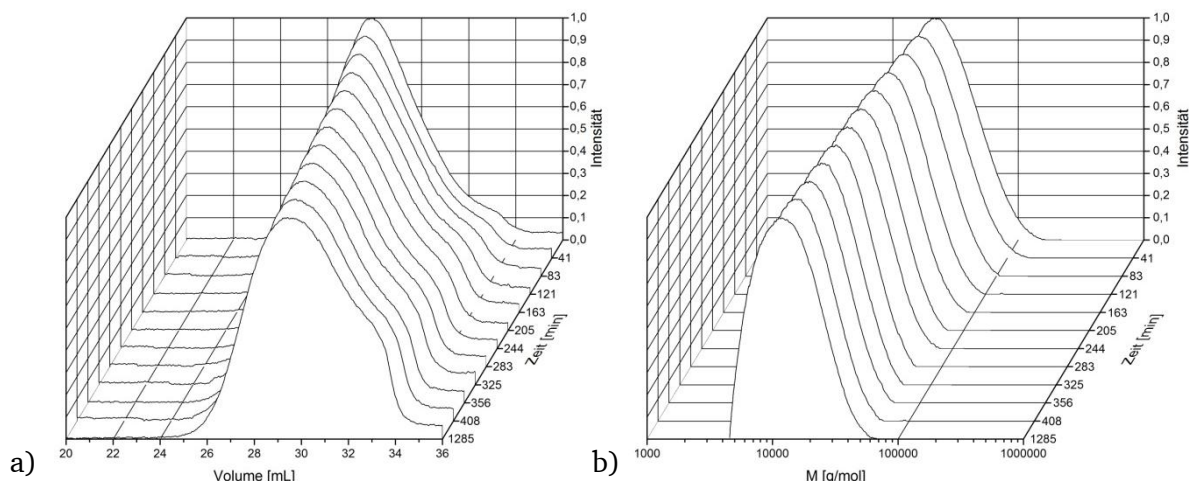


Abbildung 12.8 a) Eluogramm der Abbaukinetik von S-PUDI mit p-Tolyldisulfid in DMF bei 50 °C; b) Resultierende Molmassenverteilung der Abbaukinetik (PMMA-Kalibration).

Bei einer durchschnittlichen Funktionalisierung des Polymers mit einer metatheseaktiven 4-Dithiodianilin-Gruppe pro Kette und einem 50fachen Überschuss des p-Tolyldisulfids, wurde die mittlere Molmasse nach Ablauf der Reaktion etwa halbiert. Durch Auftragen der zahlenmittleren sowie der gewichtsmittleren Molmassen gegen die Reaktionszeit konnte dieser Sachverhalt verdeutlicht werden (Abbildung 12.9).

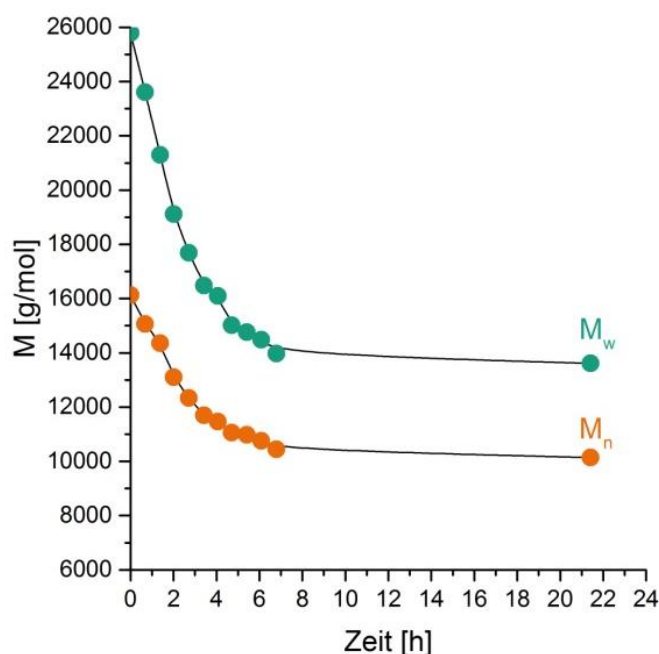


Abbildung 12.9 Molmassenabbau der Abbaukinetik von S-PUDI mit p-Tolyldisulfid.

Zu erkennen ist ein Abbau der zahlenmittleren Molmasse von anfangs 16 kg/mol auf 10 kg/mol, was einem Abbau auf 63 % entsprach. Die gewichtsmittlere Molmassen sank von 26 kg/mol auf 14 kg/mol,

was wiederum einen Abbau auf 54 % entsprach. Dieses Resultat bedeutet, dass nahezu alle metathesenfähigen Gruppen des Polymers auf die Anwesenheit der monomeren Bausteine reagierten. Zur qualitativen Demonstration des Effektes wurde eine Holzplatte mit dem selbstheilenden PU-Lack bestrichen, in der Hälfte auseinander gesägt und die beiden Teilstücke aufeinander gepresst (Abbildung 12.10). Zur Beschleunigung der Disulfidmetathese wurden katalytische Mengen Dimethylsulfoxid auf die Flächen aufgetragen. In der letzten Abbildung wird veranschaulicht, dass die beiden Stücke nicht mehr händisch voneinander getrennt werden konnten.

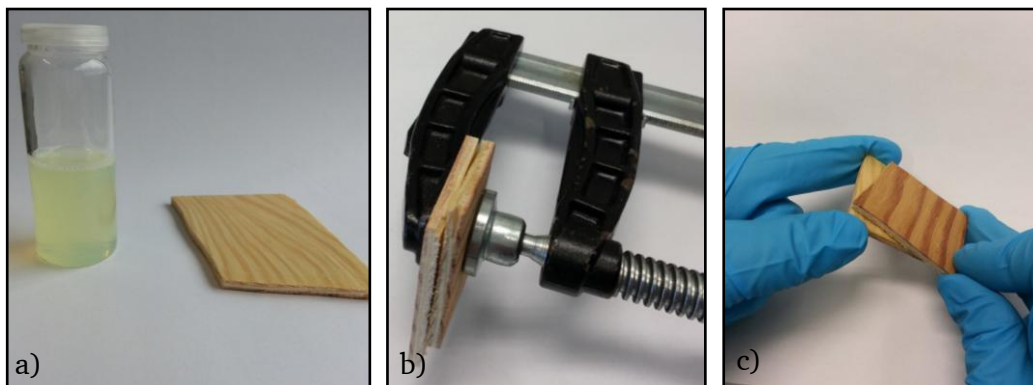


Abbildung 12.10 a) Wässriger selbstheilender PU-Lack und Testholz; b) Aufeinander gepresste mit PU-Lack bestrichene Holzplatten; c) Händischer Zugtest.

Zur besseren Beurteilung des Effekts wurden Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden die Kanten zweier Holzstücke mit dem PU-Lack eingestrichen. Im getrockneten Zustand wurde eine katalytische Menge DMSO auf die Lackfläche der Kanten aufgebracht und diese aufeinander gestellt, so dass das geringe Eigengewicht des Holzes die beiden Grenzflächen aufeinander drückte. Zuletzt wurde der so erhaltene Prüfknochen in einer Zug-Dehnung-Messung charakterisiert. Geprüft wurde dabei die dünne Polymerschicht, die die Holzenden zusammenhielt (Abbildung 12.11).

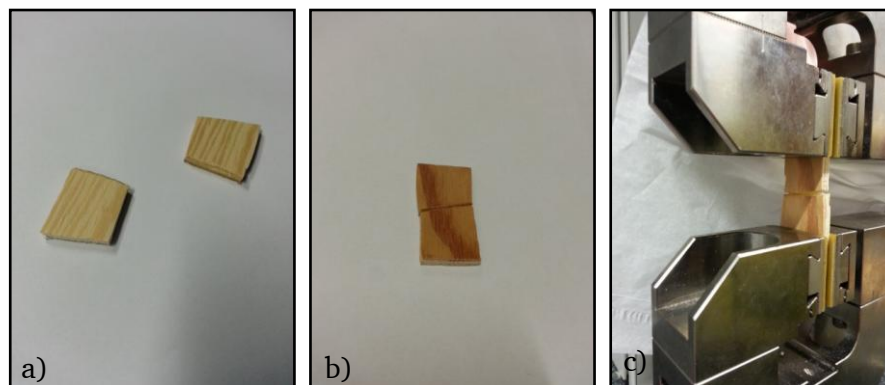


Abbildung 12.11 a) Holzplatten mit S-PUDI (Kanten); b) Holzplatten nach der Selbstheilung; c) Zug-Dehnungs-Messung.

Abbildung 12.12 zeigt eine aufgenommene Kraft-Weg-Kurve des zusammengewachsenen Holzstücks. Es wurde ein E-Modul von 76.2 MPa ermittelt. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min gemessen. Das Verhalten des synthetisierten PU-Lacks entsprach im gesamten betrachtet dem Verhalten eines zähartigen Kunststoffes. Zu Beginn des Zugdehnungsversuchs bis zu einer Kraft von 20 N wurden gestauchte und geknäulte Polymerketten schwach gestreckt. Dabei befand sich der Kunststoff noch im elastischen Bereich, in dem die Rückstellkraft eine vollständige Rückdeformation gewährleistete. Nach dem ersten Maximum, was der Streckspannung oder der Fließgrenze des Materials entsprach, trat eine Überstreckung der Makromoleküle unter steigendem Kraftaufwand bis zu 100 N ein. In diesem nicht elastischen Bereich trat eine plastische Verformung des Prüfkörpers ein. Am Höchstspannungspunkt, dem zweiten Maximum, begannen nun einzelne Ketten von einander unter stetig sinkender Kraft abzugleiten. Dabei wurde eine Einschnürung an den Seiten des Prüfkörpers beobachtet, bis das Material zu seiner Reißdehnung gelangte. Dieser war bereits bei etwa 5 % Dehnung erreicht.

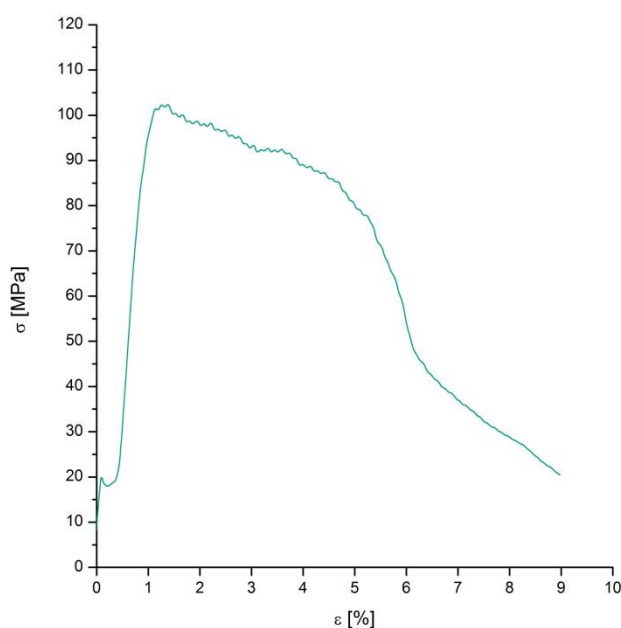


Abbildung 12.12 Kraft-Weg-Kurve von zusammengewachsenen mit S-PUDI bestrichenen Holzplatten.

Mit dem Experiment konnte eine erste Indikation gefunden werden, dass eine Neuorientierung von Bindungen beim Kontakt von zwei Grenzflächen mit Hilfe der Disulfidmetathese der Polymere möglich ist. Dabei lag die Konkurrenz zu kommerziellen Produkten nicht im Fokus der Bemühungen. Die mechanischen Eigenschaften des Systems waren nicht mit etablierten Lacken vergleichbar. Es konnte dagegen eindrucksvoll das innovative Konzept der Selbstheilung von Holzlacken präsentiert werden.

12.4. Fazit

Die Synthese eines wasserbasierten selbstheilenden Polyurethanlacks wurde erfolgreich im Acetonprozess hergestellt und charakterisiert. Dabei gelang es, die disulfidmetathesefähige Gruppe 4-Dithiodianilin in das Weichsegment des Polyurethans einzubauen. Es resultierte eine lagerstabile wässrige Dispersion. Das allgemeine Konzept der Disulfidmetathese wurde anhand einer kinetischen NMR-Messreihe für 4-Dithiodianilin und p-Tolyldisulfid gezeigt. Generell sind diese beiden Monomerbausteine zu einer Metathesereaktion befähigt und dienten als Referenz für das neuartige Polymersystem. Jedoch konnten NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht auf das hergestellte Polymer übertragen werden, da die Messgenauigkeit bei den gewählten Konzentrationen nicht ausreichend hoch war. Die GPC-Analyse des Polymers gab hierbei aussagekräftigere Ergebnisse. Durch die Zugabe von p-Tolyldisulfid zur Polymerlösung wurde die mittlere Kettenlänge des Polyurethans aufgrund der Disulfidmetathese mit dem monomeren Baustein deutlich reduziert. Dabei gelang es, nahezu jede funktionelle Gruppe des Polymers anzusprechen und so die Molmasse auf circa die Hälfte zu reduzieren. Dieses Ergebnis bestätigt die theoretischen Berechnungen.

In diesem Kapitel wurde folglich die Synthese eines bis dato neuartigen wasserbasierten selbstheilenden Polyurethanlacks beschrieben und dessen Metathese-Aktivität charakterisiert.

13 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung einer Synthese wässriger Polyurethandispersionen im Labormaßstab stand im Fokus der Startphase dieser Arbeit. Dabei wurde auf das von der Industrie bereits eingesetzte, jedoch nur unzureichend in der freien Literatur beschriebene Acetonverfahren zurückgegriffen. Nach umfangreichem *Screening*, Betrachtung der kinetischen und thermischen Analysen und Anpassen der Prozessparameter wurde eine Referenzrezeptur für die folgenden Schritte gefunden. Das Ausgangssystem gründete auf einer Polyesterpolyolmischung aus Desmophen 850 und einem Polyester basierend auf Poly-(1,6-hexandiol/neopentylglykol-alt-adipinsäure) ($M_n=900$ g/mol) in einer Umsetzung von Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1.4 und einem Ionomergehalt von 4.0 beziehungsweise 5.0 Gew.-% N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz (AAS). Die Kettenverlängerung erfolgte mit Ethylendiamin (EDA). Die angestrebte Verbesserung der Mikroverkratzung unter Erhalt der Transparenz der resultierenden Polyurethanfilme sollte erstmals durch den homogenen Einbau von nanoskaligen Silikapartikeln erfolgen. Die synthetisch geschickteste Stelle im Herstellungsverfahren zum Einbau der Nanopartikel konnte zwischen der Kettenverlängerung und dem wässrigen Dispergieren des Polymers identifiziert werden. So konnte gewährleistet werden, dass eine Reaktion zwischen den Silika-Partikeln und dem noch reaktiven isocyanatterminierten Polymer stattfand. Für eine vollständige Reaktion zwischen Nanopartikel und Polymer wurde die Oberfläche des Füllstoffs modifiziert. Neben der Thiol-, oder Epoxy-Oberflächenfunktionalisierung hat sich die Amino-Gruppe als leistungsstärkste Oberflächengruppe herauskristallisiert. Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde das bifunktionelle [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS) zur Funktionalisierung verwendet. Erstmals wurde eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Oberflächengruppen anhand der Thiol-SiO₂-Nanopartikel entwickelt. Mit dem neuartigen Einbau von Amino-SiO₂-Partikeln während des laufenden Acetonprozesses gehen neben der eigentlichen Verknüpfung zwischen anorganischem und organischem Material noch weitere Vorteile einher. So wird die resultierende PU-Partikelgröße herabgesetzt und durch das Anbinden des Füllstoffs an die PU-Matrix werden Ablagerungen an den Reaktionsgefäßen unterbunden. Eine schrittweise Erhöhung des Silikagehalts konnte auf bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf den getrockneten Polymerfilm, ohne Beeinträchtigung der Transparenz gesteigert werden. Es konnte durch Transmissionselektronenmikroskopie eindrucksvoll demonstriert werden, dass eine agglomeratfreie Verteilung des Füllstoffs innerhalb des PU-Films erreicht wurde und daher die hohen Transparenzwerte rühren. Die in-situ Erzeugung der Silika-Partikel innerhalb des Acetonprozesses stellte sich als unpraktikabel heraus, da zahlreiche Nebenreaktion zwischen dem notwendigen Ammoniak und dem Lösungsmittel Aceton auftreten und das Verfahren massiv negativ beeinträchtigen.

Die Übertragung des erfolgreichen Synthesekonzepts zur Herstellung hochgefüllter Silika-PU-Hybriddispersionen auf weitere Lacktypen gelang im Folgenden für UV-härtenden und 2K-härtende

Polyurethanlacke. Hierzu wurden acrylatgruppenhaltige Polyesterpolyole (Laromer LR 8800) eingesetzt oder im Fall von 2K-härtenden Dispersionen eine Mischung aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Pentaerythrit und 1,3-Diamino-2-propanol als Kettenverlängerer. So konnten ausreichend hohe Vernetzungspunkte innerhalb der PU-Matrix geschaffen werden. Die Acrylat-Gruppen wurden durch NMR- und DSC-Messungen im PU-Film nachgewiesen. Erneut konnte eine homogene Verteilung der Nanopartikel in den komplexeren Lackvarianten des 2K- und UV-härtenden Typs erzielt werden.

Die *Performance* der neuen innovativen SiO₂-PU-Hybriddispersionen wurde hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Mikroverkratzungen gegen kommerziell verfügbare Produkte getestet. Hierzu wurde das für den Textilbereich übliche Martindale-Verfahren angewandt und dessen Berechtigung zur Prüfung von Mikroverkratzung bestätigt. Alle Hybridlacke zeigen eine Verbesserung hinsichtlich der Eintrübung (*Haze*) unter Erhalt der Transparenz im Vergleich zu ihren silikafreien Referenzmustern. Als Vorteil der hier angewandten Methode zur Herstellung der Testdispersionen ist die hohe Ausgangstransparenz trotz eines Silikaanteils von 20 Gew.-%. Nach dem das erfolgreiche Konzept anhand selbst synthetisierter PU-Dispersionen unterschiedlichen Typs gezeigt wurde, sollte an diesem Punkt der Arbeit eine Kooperation mit Bindemittelherstellern eingegangen werden, so dass die hier gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse mit dem *Know-how* der Lackindustrie zusammengeführt werden kann. Das Ziel wäre, leistungsstarke jahrelang optimierte PU-Lacke mit der neuen Methode zum Einbau der Silikapartikel zu verbessern und die Entwicklung umweltfreundlicherer Systeme auf den Markt weiter zu etablieren und den Anteil flüchtiger organischer Komponenten zu reduzieren.

Weiterhin konnte das Konzept des Einbaus der Silika-Partikel in die PU-Matrix auf Himbeer-SiO₂-Partikel mit dem Ziel ultrahydrophobe Oberflächen zur Kratzerprävention durch Selbstreinigung erfolgreich übertragen werden. Es konnte erstmalig demonstriert werden, dass große Substratflächen, unter anderem aus Holz, mit der Hybriddispersion versehen wurden. Die Hydrophobisierung erfolgte durch Freilegen der Silika-Partikel mit Himbeermorphologie mit Hilfe von definiertem Sauerstoffplasma oder durch ungerichtetes Lösungsmittelätzen mit Aceton, Methylethylketon oder Tetrahydrofuran. Nach der Modifikation der Oberflächen mit Trichlor(octadecyl)silan (TOS) wurden im Fall des Sauerstoffplasmas Kontaktwinkel bis zu 164° und für das Lösungsmittelätzen Werte bis zu 157° erreicht. Darüber hinaus konnte der erzielte Selbstreinigungseffekt selbst auf Holzsubstraten vorgeführt werden. Diese Kombination aus Silika-Partikeln mit Himbeermorphologie in Polyurethandispersionen kann als interessanter neuartiger Hybridlack angesehen werden. Allerdings bedarf es nach der Entwicklung der Grundlagen für das Lacksystem die Optimierung der Parameter weiter voranzutreiben. Ziel für weiterführende Arbeiten könnte an dieser Stelle die Entwicklung eines *Do-It-Yourself* System (DIY) sein, so müsste die Zusammenstellung einer Schlichte, die sowohl Lösungsmittel als auch Hydrophobisierungsreagenz enthält, ausgearbeitet werden.

Zuletzt wurde das allgemeine Konzept der Disulfidmetathese durch eine NMR-Kinetik charakterisiert und als Ausgangspunkt für einen selbstheilenden PU-Lack genutzt. Hierzu wurde das Dithiodianilin in der Weichphase des Polyurethans als aktive Selbstheilungskomponente einpolymerisiert. Eine Abbaukinetik, untersucht mit Hilfe von GPC-Messungen, zeigte die Fähigkeit der Disulfidmetathese des PU-Lacks selbst bei Raumtemperatur. Qualitativ wurde das Phänomen durch Zusammenwachsen von Holzplatten und einem Zugdehnungstest demonstriert. An diesem Punkt wurde das enorme Potential des Systems demonstriert, jedoch müssen weitere Arbeiten folgen, die die Grundlagen weiter ausbauen. Es müssen Rezepturoptimierungen über den Gehalt der aktiven Disulfidgruppe und Langzeitstudien über den Effekt der Selbstheilung angestellt werden.

In dieser Arbeit wurden grundlegende Forschungen auf dem Gebiet der wässrigen Polyurethandispersionen geleistet. Es sollte gezeigt werden, dass dieses Themengebiet nicht nur industrielles, sondern durchaus wissenschaftliches Interesse wecken kann. Teile des enormen Potentials und Facettenreichtums wurden an dieser Stelle angesprochen. Wässrige Polyurethandispersionen eignen sich hervorragend als Trägermaterial für die verschiedensten anorganischen Füllstoffe oder können durch geschickte Modifikation des Polymergerüsts selbst zum Funktionsträger werden. Diese Konzepte sind jedoch bislang noch nicht ausgereizt und benötigen weitere kreative Ideen, um die Entwicklung innovativer Produkte auf Basis der PU-Dispersionen voranzutreiben.

14 Experimenteller Teil

14.1. Geräte

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikeldurchmesser werden durch dynamische Lichtstreuung mittels Photonenkreuzkorrelations-spektroskopie in wässrigen oder ethanolischen Dispersionen charakterisiert. Dazu wird das Gerät „Nanophox“ der Firma Sympatec verwendet. Die Temperatur beträgt während der Messung 25 °C, die Zählrate wird durch Anpassung des Lasers auf 50-300 kcps eingestellt.

UV-Vis-Spektroskopie (UV-VIS)

Alle Messungen durch UV-Vis-Spektroskopie werden mit dem Gerät „Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis“ durchgeführt. Dabei wird die Herstellersoftware „Scan“ verwendet. Es wird in einem Wellenlängenbereich von 300-800 nm im Dual Beam-Modus gemessen. Hierbei wird mit einer Basislinienkorrektur gearbeitet. Für die Messungen werden Glasküvetten aus Quarzglas Suprasil mit einer Dicke von 10 mm.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der Glas temperatur wurde das Modell „DSC 1“ der Firma Mettler Toledo eingesetzt. Für die Probenpräparation wurde eine definierte Probenmenge mit einer Masse zwischen 5-10 mg in Aluminiumtiegel eingewogen. Die thermischen Analysen werden in einem Temperaturbereich von -100-200 °C mit einer Standardheizrate von 10 K/min aufgenommen. Es werden zwei Durchgänge pro Probe gemessen. Die erhaltenen Rohdaten werden mit der Software STARe des Herstellers ausgewertet.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurde das Spektrometer des Typs „Ultrashield 300“ der Firma Bruker verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm). Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software MestreNova.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen erfolgten bei einer Polymerkonzentration von 2.0 mg/mL in DMF mit Toluol als interne Referenz und einer Flussrate von 1 mL/min bei 50 °C. Für die Messungen wurde ein Säulensatz (GRAM Vorsäule, GRAM 30Å, 2-GRAM 1000Å) der Firma PSS verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Waters UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm, sowie einem 1260 RID Brechungsindex-Detektor. Die Kalibration erfolgte für alle Messungen jeweils mit acht Punkte Polymethylmethacrylat-Standard niedriger Polydispersität der Firma PSS. Die GPC-Spektren wurden mit dem Programm PSS WinGPC Unity ausgewertet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Es wurde das Rasterelektronenmikroskop des Typs „XL 30“ der Firma Philips mit einem Sekundärelektronendetektor verwendet. Die Probenhalter wurden mit einer Graphitfolie beklebt, worauf die zu untersuchende Probe platziert wurde. Die Proben wurden zunächst mit einem *Sputter Coater* „Q300T D“ der Firma Quorum Technologies gesputtert. Hierzu wurde eine Chromschicht (10 s) und eine abschließende Goldschicht (30 s) aufgetragen.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Es wurde das Transmissionselektronenmikroskop „EM10“ der Firma Zeiss mit einer Beschleunigungsspannung von 60 kV eingesetzt. Für die Probenpräparation werden drei Pipettentropfen der Dispersionen (30 Gew.-%) mit 25 mL destilliertem Wasser verdünnt. Für die eigentliche Aufnahme wird ein Pipettentropfen der verdünnten Dispersion auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz (400 Mesh) gegeben. Die Dünnschnitte werden durch Ultramikrotomie eines eingebetteten Probenstreifen des PU-Films erhalten. Hierbei wird ein in Epoxidharz (Uhu Endfest) verwendet. Die Dünnschnitte werden auf reinen Kupfernetzen (400 Mesh) abgelegt.

Ultramikrotom

Die in das Epoxidharz Uhu Endfest eingebetteten Polymerfilme wurden mit Hilfe eines Diamantmessers im Ultramikrotom „Ultracut UCT“ der Firma Leica geschnitten. Die Arbeitstemperatur wurde den Glastemperaturen der Filme angepasst. Als Abschwimmflüssigkeit wurde eine DMSO:Wasser-Mischung (1:1) verwendet.

Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Die Infrarotspektren werden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer des Typs „Sepctrum One“ mit einer ATR-Einheit aufgenommen. Die Probenfilmoberseite wird mit einem Stempel auf den Diamant aufgedrückt. Die Messungen wurden in einem Bereich von $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Kontaktwinkel

Zur Kontaktwinkelmessung wurde ein Gerät der Firma Dataphysics des Typs „OCA35 TBU 90 E“ unter Normklima-Bedingungen bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen. Dabei werden statische Messungen mit 4 μL Millipore-Wassertropfen durchgeführt.

Plasmaofen

Das Plasmaätzen wird in einem Niederdruckplasmaofen „Femto“ der Firma Diener Electronics durchgeführt. Das Prozessgas Sauerstoff wird mit einem Volumenstrom von 12 mL/min in die Probenkammer eingeleitet. Der Strom wird über einen Massendurchflussregler gesteuert. Der Umgebungsdruck während der Plasmabehandlung beträgt 0.8 mbar.

14.2. Chemikalien

Tabelle 14.1 Übersicht der eingesetzten Chemikalien.

Chemikalie	Anbieter	CAS-Nummer
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	Merck	919-30-2
(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan	ABCR	2530-83-8
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan	Sigma Aldrich	4420-74-0
Salzsäure (1N; wässrig)	Fisher Chemical	7647-01-0
1,3-Diamino-2-propanol	Alfa Aesar	616-29-5
Ammoniaklösung (25%ig; wässrig)	VWR Chemicals	1336-21-6
2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol	Sigma Aldrich	77-86-1
4-(4-Nitrobenzyl)pyridin	Sigma Aldrich	1083-48-3
4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan	Acros	5124-30-1
4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat)	Sigma Aldrich	101-68-8
4-Aminophenyldisulfid/4-Dithiodianilins	Sigma Aldrich	722-27-0
4-Methoxyphenol	Sigma Aldrich	150-76-5
5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure)	Sigma Aldrich	69-78-3
Aceton (HiPerSolv CHROMANORM)	VWR Chemicals	67-64-1
Desmophen 850	Bayer	
Desmophen C 1100	Bayer	
Dibutylzinndilaurat	Fisher Chemical	77-58-7
Dinatriumhydrogenphosphat	Sigma Aldrich	7558-79-4
Essigsäureanhydrid	Merck	108-24-7
Ethanol (abs. mit 1 % MEK)	Merck	64-17-5
Kalilauge (ethanolisch)	Fisher Chemical	1310-58-3
Bromphenolblau	Sigma Aldrich	115-39-9
Phenolphthalein	Sigma Aldrich	77-09-8
Ethylendiammonohydrat	Merck	6780-13-8
Fluoresceinisothiocyanat	Sigma Aldrich	3326-32-7
Hexamethylen-diisocyanat	Merck	822-06-0
Irgacure 500	BASF	
Isophorondiisocyanat	Merck	4098-71-9
Laromer LR 8000	BASF	
Methylethylketon	Merck	78-93-3
N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz	Evonik	
N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin	Fisher Chemical	1760-24-3
Natriumdihydrogenphosphat	Sigma Aldrich	7558-80-7
Octadecyltrichlorsilan	Sigma Aldrich	112-04-9
Oxyester T 1136	Evonik	
Pentaerythritol	Sigma Aldrich	115-77-5
Poly(1,6-hexandiol/neopentylglykol-alt-adipinsäure)	Sigma Aldrich	25214-14-6
p-Tolyldisulfids	Sigma Aldrich	103-19-5
Sartomer SR 454	Sartomer Arkema	
Tetraethylorthosilikat	Merck	78-10-4
Dibutylaminlösung (2 N; toluolisch)	Bernd Kraft	111-92-2
Triethylamin	Fisher Chemical	121-44-8

14.3. Versuchsvorschriften

Allgemeine Versuchsvorschrift für PU-Dispersionen im Acetonprozess

Präpolymer:

In einem 500mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffzuleitung und KPG-Rührmotor mit Flügelrührer und Vakuumhülse werden Desmophen 850 (70.00 g), Isophorondiisocyanat (54.35 g; 0.245 mol) und trockenes Aceton (39.55 g; 50 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird 17 h bei 80 °C im Stickstoffstrom mit 130 rpm gerührt. Das Präpolymer wird mit trockenem Aceton (94.92 g; 120 mL) verdünnt.

Dispersion:

Das isocyanatterminierte Polymer wird in einen 1L-Planschliffdoppelmantelreaktor mit Stickstoffzuleitung, Tropftrichter und KPG-Rührmotor mit Doppelpropellerrührer und Rührerhülse überführt. Die Polymerlösung wird im Stickstoffstrom auf 40 °C erwärmt. Eine Lösung aus Ethylendiaminmonohydrat (2.8330 g; 0.036 mol), destilliertem Wasser (18 mL) und einer 45%igen (2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lösung (11.5143 g Lösung; 0.027 mol Ionomer) wird bei 600 rpm und 40 °C binnen 2 min zugetropft. Die trübe Dispersion wird weitere 5 min gerührt. Zum Verdünnen wird destilliertes Wasser (290 mL) binnen 10 min zugetropft. Der Tropftrichter wird gegen einen Rückflusskühler getauscht. Die Dispersion wird 48 h bei 40 °C mit 600 rpm gerührt, bis keine NCO-Banden im IR bei 2250 cm⁻¹ nachgewiesen werden können.

Aufreinigung:

Die Dispersion wird in einen 1L-Rundkolben abgelassen. Am Rotationsverdampfer wird über 60 min bei 50 °C und 300 mbar das Aceton entfernt. Es resultiert eine weiße wässrige Polyurethandispersion.

14.3.1. PUDI-002-I

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.8	3.3	1.4	107

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Oxyester T 1136	119.3499
	Isophorondiisocyanat	44.5268
	Aceton	45 mL
2. Verdünnen	Aceton	92 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	2.6146
	AAS-Lösung	12.5446
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	183

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
44	>400	-31.9	107.8	5.9211	10.510	1.78	6.5

14.3.2. PUDI-003

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	107

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Oxyester T 1136	112.54383
	Isophorondiisocyanat	33.395131
	Aceton	56 mL
2. Verdünnen	Aceton	117 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.550743
	AAS-Lösung	13.512867
	Destilliertes Wasser	17
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	280

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	78	-28.5	-	10.020	13.687	1.37	6.5

14.3.3. PUDI-004

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.2	2.7	1.1	107

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Oxyester T 1136	112.54383
	Isophorondiisocyanat	28.62440
	Aceton	55 mL
2. Verdünnen	Aceton	113 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.0
	AAS-Lösung	8.56421
	Destilliertes Wasser	12
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	218

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
33	214	-25.8	127.8	14.229	23.296	1.64	6.5

14.3.4. PUDI-001

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.8	3.7	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	51.082
	Isophorondiisocyanat	22.263
	Aceton	23 mL
2. Verdünnen	Aceton	42 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.18
	AAS-Lösung	5.68
	Destilliertes Wasser	8
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	83

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
41	214	-24.9	122.5	15.210	24.655	1.62	6.5

14.3.5. PUDI-005-II

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.4	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	104.80
	Isophorondiisocyanat	36.33
	Aceton	54 mL
2. Verdünnen	Aceton	113 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.98
	AAS-Lösung	14.25
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	475

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
25	90	-26.6	134.8	11.128	15.838	1.64	6.5

14.3.6. PUDI-007 MDI

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	3.9	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	112.54
	4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat)	43.921
	Aceton	63 mL
2. Verdünnen	Aceton	121 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9674
	AAS-Lösung	14.0326
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	300

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]
-	-	-	-	-	-	-

14.3.7. PUDI-008 H₁₂MDI

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	3.8	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	112.54
	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan	46.045
	Aceton	63 mL
2. Verdünnen	Aceton	124 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9674
	AAS-Lösung	14.0326
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	300

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]
-	-	-	-	-	-	-

14.3.8. PUDI-006 HDI

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.3	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	112.54
	Hexamethylendiisocyanat	44.5268
	Aceton	58 mL
2. Verdünnen	Aceton	121 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9674
	AAS-Lösung	14.0326
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	300

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]
-	-	-	-	-	-	-

14.3.9. PUDI-009

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	280

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	70.0000
	Isophorondiisocyanat	54.3543
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	100 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	2.8330
	AAS-Lösung	11.543
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	290

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	1135	63.5	148.7	5.7898	6.2824	1.09	6.5

14.3.10. PUDI-011

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	200

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	33.8710
	Poly-HNA-900	36.1290
	Isophorondiisocyanat	38.8245
	Aceton	50 mL
2. Verdünnen	Aceton	82 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.6814
	AAS-Lösung	10.0763
	Destilliertes Wasser	14
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	254

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	286	19.3	135.0	9.0868	11.832	1.30	6.5

14.3.11. PUDI-013

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.2711
	AAS-Lösung	9.5641
	Destilliertes Wasser	14
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	239

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	59	-0.4	133.9	10.723	14.855	1.39	6.5

14.3.12. PUDI-012

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	150

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	11.2903
	Poly-HNA-900	58.7097
	Isophorondiisocyanat	29.1184
	Aceton	46 mL
2. Verdünnen	Aceton	75 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9616
	AAS-Lösung	9.1776
	Destilliertes Wasser	12
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	231

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	73	-17.0	134.4	6.9627	8.0467	1.12	6.5

14.3.13. PUDI-014

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg KOH}{g}\right]$
1.4	5.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.8060
	AAS-Lösung	12.0809
	Destilliertes Wasser	15
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	240

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	26	10.6	127.8	9.8942	13.222	1.34	6.5

14.3.14. PUDI-015

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	6.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.3309
	AAS-Lösung	14.6513
	Destilliertes Wasser	17
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	240

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	78+Mehrere Signale	15.4	161.2	10.764	14.777	1.37	6.5

14.3.15. PUDI-017-II

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	5.0	1.1	200

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	33.8710
	Poly-HNA-900	36.1290
	Isophorondiisocyanat	38.8245
	Aceton	50 mL
2. Verdünnen	Aceton	82 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.1913
	AAS-Lösung	12.7280
	Destilliertes Wasser	14
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	255

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[-]	[-]
30	149	35.6	114.3	9.6946	12.717	1.31	6.5

14.3.16. PUDI-016

Bemerkung: Dispergiertemperatur 30 °C

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.2711
	AAS-Lösung	9.5641
	Destilliertes Wasser	14
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	239

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
30	30	-3.6	115.2	12.160	17.504	1.44	6.5

14.3.17. MEK-PUDI-011

Bemerkung: Aceton wird durch Methylethylketon substituiert.

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	200.0

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	33.8710
	Poly-HNA-900	36.1290
	Isophorondiisocyanat	38.8245
	Methylethylketon	50 mL
2. Verdünnen	Methylethylketon	82 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.6814
	AAS-Lösung	10.0763
	Destilliertes Wasser	14
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	254

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]	[–]
31	73	36.7	110.0	11.160	17.142	1.54	7.5

14.3.18. SiO₂-Nanopartikel

Die SiO₂-Nanopartikel werden in Anlehnung an Literatur^[130] synthetisiert. In einen 1L-Rundkolben mit Teflonhülse, Kunststoffkappe und Kanüle zum Druckausgleich wird Ethanol (abs. mit 1 % MEK) (530 mL), eine wässrige 25%ige Ammoniaklösung (28 mL) und destilliertes Wasser (1 mL) gegeben. Die Lösung wird unter Rühren auf 45 °C erwärmt. Eine Lösung aus Tetraethylorthosilikat (19.74 g) in Ethanol (abs. mit 1 % MEK) (20 mL) wird unter Rühren im feinen Strahl hinzugeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 45 °C sachte gerührt. Nach 1 h ist eine bläuliche Trübung zu erkennen. Die Dispersion wird nach insgesamt 4 h auf 35 °C abgekühlt und über Nacht sachte gerührt. Am nächsten Tag wird die Dispersion mit einer Lösung aus N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (20.2 mg) in Ethanol (abs. mit 1 % MEK) (2 mL) unter Rühren versetzt. Die Dispersion wird 24 h bei 35 °C sachte gerührt.

Zur weiteren Verwendung der SiO₂-Dispersion wird das Ethanol sukzessive durch destilliertes Wasser am Rotationsverdampfer ausgetauscht. Es wird die für die PU-Dispersion gewünschte Konzentration eingestellt.

Bei der Herstellung von epoxy- oder thiofunktonalisierter SiO₂-Partikel wird das N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin durch (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) oder (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) entsprechend substituiert.

14.3.19. SIPUD-004

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	112.54
	Isophorondiisocyanat	39.012
	Aceton	58 mL
2. Verdünnen	Aceton	121 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9674
	AAS-Lösung	14.0326
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	3.65 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	150

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
32	3.4	90	-26.3	132.6	6.5

14.3.20. SIPUD-005

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	56.27
	Isophorondiisocyanat	19.51
	Aceton	29 mL
2. Verdünnen	Aceton	61 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.4837
	AAS-Lösung	7.0163
	Destilliertes Wasser	9
4. Verdünnen	3.65 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	150

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
33	6.8	54	-29.7	140.7	6.5

14.3.21. SIPUD-006

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	112.54
	Isophorondiisocyanat	39.01
	Aceton	58 mL
2. Verdünnen	Aceton	121 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9674
	AAS-Lösung	14.0326
	Destilliertes Wasser	18
4. Verdünnen	5.38 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	300

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
35	11	83	-25.9	131.5	6.5

14.3.22. SIPUD-008

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	125

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Poly-HNA-900	64.15
	Isophorondiisocyanat	22.24
	Aceton	33 mL
2. Verdünnen	Aceton	69 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.5514
	AAS-Lösung	7.9986
	Destilliertes Wasser	10
4. Verdünnen	11.16 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	200

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
22	20	67	-27.3	129.7	6.5

14.3.23. SIPUD-017

Parameter:

$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]}$	$\frac{m_{\text{Ionomer}}}{m_{\text{Ionomer}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{Ester}}}$	$\frac{[\text{NCO}]_{\text{frei}}}{[\text{NH}_X]}$	$\overline{\text{OHZ}}$
$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
1.4	4.0	1.1	200

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	20.07
	Poly-HNA-900	21.40
	Isophorondiisocyanat	23.00
	Aceton	30 mL
2. Verdünnen	Aceton	45 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9960
	AAS-Lösung	5.9688
	Destilliertes Wasser	6
4. Verdünnen	4.90 Gew.-%ige SiO ₂ -Dispersion	331

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
20	20	149	40.2	118.3	6.5

14.3.24. SIPUD-016

Parameter:

$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]}$	$\frac{m_{\text{Ionomer}}}{m_{\text{Ionomer}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{Ester}}}$	$\frac{[\text{NCO}]_{\text{frei}}}{[\text{NH}_X]}$	$\overline{\text{OHZ}}$
$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
1.4	4.0	1.1	200

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	40.13
	Poly-HNA-900	42.80
	Isophorondiisocyanat	46.00
	Aceton	59 mL
2. Verdünnen	Aceton	90 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.9920
	AAS-Lösung	11.9375
	Destilliertes Wasser	17
4. Verdünnen	4.90 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	663

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
20	20	47	44.3	122.4	6.5

14.3.25. SIPUD-014

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	5.0	1.1	200

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	39.97
	Poly-HNA-900	42.63
	Isophorondiisocyanat	45.81
	Aceton	59 mL
2. Verdünnen	Aceton	98 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.41
	AAS-Lösung	15.02
	Destilliertes Wasser	17
4. Verdünnen	5.08 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	638

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
20	20	50	38.0	122.1	6.5

14.3.26. SIPUD-012

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	17.43
	Poly-HNA-900	40.67
	Isophorondiisocyanat	27.6324
	Aceton	40 mL
2. Verdünnen	Aceton	63 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.6689
	AAS-Lösung	10.0272
	Destilliertes Wasser	13
4. Verdünnen	5.14 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	420

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
20	20	24	-0.6	131.3	6.5

14.3.27. OH-PUDI-001

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Dispergieren	1,3-Diamino-2-propanol	1.4665
	AAS-Lösung	9.5641
	Destilliertes Wasser	14
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	239

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH	OHZ _{Film}
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]	$\left[\frac{mg KOH}{g}\right]$
20	42	37.4	118.2	6.5	32

M _n	M _w	PDI
$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[–]
11.094	15.480	1.39

14.3.28. OH-PUDI-002

Bemerkung: Anstelle des Kettenverlängerers Ethylendiaminmonohydrat wird 1,3-Diamino-2-propanol verwendet.

Parameter:

$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]}$	$\frac{m_{\text{Ionomer}}}{m_{\text{Ionomer}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{Ester}}}$	$\frac{[\text{NCO}]_{\text{frei}}}{[\text{NH}_x]}$	$\overline{\text{OHZ}}$
$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Ankerstellen	1,3-Diamino-2-propanol	1.5119
	Isophorondiisocyanat	3.9779
4. Dispergieren	Pentaerythritol	2.7129
	AAS-Lösung	9.5641
	Destilliertes Wasser	14
5. Verdünnen	Destilliertes Wasser	250

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH	OHZ _{Film}
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$	[–]	[–]	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
20	134	50.3	115.9	15.560	26.697	1.72	6.5	53

14.3.29. OH-SIPUD-001

Bemerkung: Anstelle des Kettenverlängerers Ethylendiaminmonohydrat wird 1,3-Diamino-2-propanol (1.0 eq.) verwendet. Die eingeführten OH-Gruppen werden mit Isophorondiisocyanat (1.1 eq.) bei 40 °C für 60 min terminiert. Die freien Isocyanatgruppen werden beim Dispergieren mit Pentaerythritol (1.2 eq.) abgesättigt.

Parameter:

$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]}$	$\frac{m_{\text{Ionomer}}}{m_{\text{Ionomer}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{Ester}}}$	$\frac{[\text{NCO}]_{\text{frei}}}{[\text{NH}_X]}$	$\overline{\text{OHZ}}$
$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	21.0000
	Poly-HNA-900	49.0000
	Isophorondiisocyanat	33.2920
	Aceton	48 mL
2. Verdünnen	Aceton	77 mL
3. Ankerstellen	1,3-Diamino-2-propanol	1.5119
	Isophorondiisocyanat	3.9779
4. Dispergieren	Pentaerythritol	2.7129
	AAS-Lösung	9.5641
	Destilliertes Wasser	14
5. Verdünnen	5.38 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	600

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH	OHZ _{Film}
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
20	20	-	11.4	129.7	6.5	52

14.3.30. UVC-PUDI-005-VI

Bemerkung: Der Stickstoffstrom wird durch einen über Molsieb (3Å) geleiteten Luftstrom ersetzt.

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	5.0	1.1	173

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	33.07
	Poly-HNA-900	20.00
	Laromer LR 8000	28.00
	Isophorondiisocyanat	38.8234
	4-Methoxyphenol	0.015
	Aceton	50 mL
2. Verdünnen	Aceton	95 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9520
	AAS-Lösung	14.0226
	Destilliertes Wasser	16
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	280

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[-]	[-]
30	304	44.5	116.8	12.226	20.921	1.86	6.5

14.3.31. UVC-SIPUD-003

Bemerkung: Der Stickstoffstrom wird durch einen über Molsieb (3 Å) geleiteten Luftstrom ersetzt.

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	\overline{OHZ}
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg\ KOH}{g}\right]$
1.4	5.0	1.1	173

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	35.38
	Poly-HNA-900	21.40
	Laromer LR 8000	29.96
	Isophorondiisocyanat	41.5410
	4-Methoxyphenol	0.020
	Aceton	51 mL
2. Verdünnen	Aceton	102 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	1.0186
	AAS-Lösung	15.0042
	Destilliertes Wasser	17
4. Verdünnen	5.38 Gew.-%ige SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	600

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
22	20	259	51.4	120.3	6.5

14.3.32. S-PUDI

Bemerkung: Die metatheseaktive aromatische Disulfid-Gruppe wird im Präpolymersschritt durch 4-Aminophenyldisulfid eingeführt.

Parameter:

$\frac{[NCO]}{[OH]}$	$\frac{m_{Ionomer}}{m_{Ionomer} + m_{IPDI} + m_{DTDA} + m_{Ester}}$	$\frac{[NCO]_{frei}}{[NH_X]}$	$(\overline{OH + NH_2})Zahl$
$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{mol}{mol}\right]$	$\left[\frac{mg KOH}{g}\right]$
1.4	4.0	1.1	179

Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	10.5000
	Poly-HNA-900	24.5000
	Isophorondiisocyanat	17.8990
	4-Aminophenyldisulfid	1.0000
	Aceton	21 mL
2. Verdünnen	Aceton	42 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.7113
	AAS-Lösung	4.9906
	Destilliertes Wasser	11
4. Verdünnen	Destilliertes Wasser	121

Auswertung:

Feststoffgehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	M _n	M _w	PDI	pH
[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[-]	[-]
30	266	1.2	132.0	16.130	25.790	1.60	6.5

14.3.33. Kinetische Betrachtung der Selbstheilung von S-PUDI

NMR-Kinetik

Für die Vorversuche zur Identifikation des selbstheilenden Mechanismus der Disulfidmetathese wurden äquimolare Mengen von p-Toluoldisulfid und 4-Dithiodianilin in DMSO-d₆ separat gelöst, vor dem Start der Kinetik zusammengegeben und direkt gemessen.

GPC-Kinetik

Zur kinetischen Betrachtung des Abbaus des polymeren S-PUDI mit dem monomeren p-Toluoldisulfid, wurde jeweils eine Lösung mit einer Konzentration von 4 mg/mL in DMF (Toluol als Marker) gelöst. Anschließend wurden 500 µL je Lösung zusammengegeben und die GPC-Messung gemäß Routinevorschrift gemessen. Folgende Tabelle enthält die ausgewerteten Messdaten der Abbaukinetik.

Zeit	M _n	M _w	PDI
[min]	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	[-]
0	16.130	25.790	1.60
41	15.060	23.610	1.57
83	14.350	21.300	1.49
121	13.100	19.110	1.46
163	12.330	17.690	1.44
205	11.700	16.480	1.41
244	11.460	16.090	1.40
283	11.060	15.020	1.36
325	10.980	14.760	1.34
365	10.760	14.480	1.35
408	10.440	13.970	1.34
1285	10.140	13.610	1.34

14.3.34. SiO₂-Himbeer-Partikel

Die SiO₂-Nanopartikel werden in Anlehnung an Literatur^[72,73] synthetisiert. In einem 1L-Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer und Rückflusskühler werden absolutiertes Ethanol (436 g) und destilliertes Wasser (32 g) vorgelegt und bei 250 rpm auf 45 °C erwärmt. Im Anschluss werden eine 25%ige wässrige Ammoniaklösung (64 g) und Tetraethylorthosilikat (54 g) hinzugegeben und für 16 h gerührt. Die Reaktionstemperatur wird auf 50 °C erhöht und es wird zur Funktionalisierung (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) (9.07 g) hinzugegeben. Nach 2 h wird der Ammoniak am Rotationsverdampfer entfernt. Es resultieren 400 nm Silika-Kernpartikel.

In einem 1L-Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer und Rückflusskühler wird absolutiertes Ethanol (436 g) vorgelegt und bei 250 rpm auf 55 °C erwärmt. Im Anschluss werden eine 25%ige wässrige Ammoniaklösung (42 g) und Tetraethylorthosilikat (16 g) hinzugegeben und für 16 h gerührt. Der Ammoniak wird am Rotationsverdampfer entfernt. Es resultieren 80 nm Silika-Dekorpartikel.

In einem 1L-Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer und Rückflusskühler wird die Dekorpartikeldispersion vorgelegt und bei 250 rpm auf 50 °C erwärmt. Es werden eine 25%ige wässrige Ammoniaklösung (5 mL) und (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) (2.77 g) hinzugegeben und für 1 h gerührt. Inzwischen werden die Kernpartikel in einem 1L-Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer und Rückflusskühler auf 80 °C erhitzt. Die epoxy-funktionalisierten Dekorpartikel werden unter einem starken Luftstrom zu der 80 °C heißen Kernpartikeldispersion hinzugegeben. Nach 2 h bei 250 rpm sind keine freien Epoxy-Gruppen zu detektieren. Nun werden die Silika-Nanopartikel mit Himbeermorphologie auf 50 °C abgekühlt und mit N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (DAPS) (0.15 g) funktionalisiert.

Die Partikel können durch Zentrifugieren bei 2500 rpm für 10 min und redispergieren in Wasser gereinigt werden.

	Ethanol	Ammoniak	Wasser	TEOS	Temperatur	APTES	GPS
	[g]	[g]	[g]	[g]	[°C]	[g]	[g]
300 nm	550	60	60	80	50	13.72	0
400 nm	436	32	64	54	45	9.01	0
500 nm	264	29	0	38	37	6.50	0
80 nm	436	42	0	16	55	0	2.77

14.3.35. SiO₂-Himbeer -PU-Dispersionen

Bemerkung: Die Herstellung von SiO₂- Himbeer -PU-Dispersionen unterschiedlicher Silikadurchmesser erfolgt analog zur vorgestellten Synthesevorschrift. Die Himbeer-SiO₂-Dispersionen werden durch die gewünschte Partikelsorte bei gleichbleibenden Prozessparameter ersetzt.

Parameter:

$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]}$	$\frac{m_{\text{Ionomer}}}{m_{\text{Ionomer}} + m_{\text{IPDI}} + m_{\text{Ester}}}$	$\frac{[\text{NCO}]_{\text{frei}}}{[\text{NH}_X]}$	$\overline{\text{OHZ}}$
$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	[Gew.-%]	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}\right]$
1.4	4.0	1.1	171.5

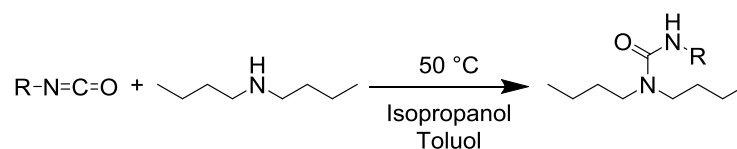
Versuchsdurchführung:

Versuchsschritt	Chemikalie	Einwaage [g]
1. Präpolymer	Desmophen 850	15.54
	Poly-HNA-900	36.26
	Isophorondiisocyanat	24.6361
	Aceton	36 mL
2. Verdünnen	Aceton	57 mL
3. Dispergieren	Ethylendiaminmonohydrat	0.9406
	AAS-Lösung	7.0774
	Destilliertes Wasser	11
4. Verdünnen	4.94 Gew.-%ige Himbeer-SiO ₂ (DAPS)-Dispersion	385

Auswertung:

Feststoffgehalt	SiO ₂ -Gehalt	Partikeldurchmesser	T _{g1}	T _{g2}	pH
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[nm]	[°C]	[°C]	[–]
20	20	-	12.53	108.02	6.5

14.3.36. NCO-Rücktitration



Die Standardrücktitration zur Bestimmung der NCO-Zahl wird in Anlehnung an Literatur^[24] durchgeführt. In einen 250 mL Erlenmeyerkolben werden circa 3 g des zu charakterisierenden Polymers gegeben und in 25 mL Toluol gelöst. Durch die Zugabe von 10 mL einer toluolischen 2 M Dibutylaminlösung werden die reaktiven Isocyanatgruppen terminiert. Zur Vervollständigung des Quenschprozess wird die Lösung auf 50 °C erhitzt. Es werden 50 mL Isopropanol und 5 Tropfen Bromphenolblau hinzugegeben und mit 1 M Salzsäure von blau zu gelb zurücktitriert.

Nach folgender Gleichung wird der Isocyanatgehalt berechnet:

$$\%NCO = 100 \cdot \frac{n_{NCO} \cdot M_{NCO}}{m_{Probe}}$$

$$\%NCO = 100 \cdot \frac{n_{NCO} \cdot 42.02 \frac{g}{mol}}{m_{Probe}}$$

m_{Probe} = Einwaage

n_{NCO} = Stoffmenge durch Rücktitration

$$\%NCO = 100 \cdot \frac{(c_{DBA} \cdot V_{DBA} - c_{HCl} \cdot V_{HCl}) \cdot 42.02 \frac{g}{mol}}{m_{Probe}}$$

$$\%NCO = 100 \cdot \frac{\left(2 \frac{mol}{L} \cdot 0.010L - 1 \frac{mol}{L} \cdot V_{HCl}\right) \cdot 42.02 \frac{g}{mol}}{m_{Probe}}$$

$$\%NCO = \frac{84.04g - 4202 \frac{g}{L} \cdot V_{HCl}}{m_{Probe}}$$

$$\%NCO = 4.2 \cdot \frac{a - b}{m_{Probe}}$$

a = mL 1M HCl im Blindversuch

b = mL 1M HCl im Hauptversuch

m_{Probe} = Einwaage in g

14.3.37. OHZ-Bestimmung

Die Bestimmung der Säurezahl in Anlehnung an die Literatur^[25, 26, 27] durchgeführt.

Es werden 3 g des zu charakterisierenden Polymers in 20 mL eines Lösungsmittelgemischs aus Ethanol und Diethylether (1:2) gelöst. Es werden 5 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung hinzugegeben und mit 0.1 M KOH-Lösung von farblos zu magenta titriert.

$$SZ = \frac{M_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot V_{KOH}}{m_{Probe}}$$
$$SZ = \frac{5.61 \cdot V_{KOH}}{m_{Probe}}$$

m_{Probe} = Einwaage

V_{KOH} = mL 0.1 M KOH

Bestimmung der Hydroxyzahl:

In einem 100 mL Meßkolben werden 25 g Essigsäureanhydrid vorgelegt und mit trockenem Pyridin auf 100 mL aufgefüllt.

Es werden 3 g des zu charakterisierenden Polymers in 5 mL der Pyridin-Essigsäureanhydridlösung gelöst und 1 h auf 105 °C erwärmt. Nach fünfminütigem Abkühlen wird exakt 1 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und nochmals 10 min auf 105 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird 5 min abgekühlt, 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung werden hinzugegeben und mit 0.5 M KOH-Lösung von farblos zu magenta titriert.

Die Blindprobe wird analog durchgeführt. Das Polymer wird in diesem Fall nicht hinzugefügt.

Nach folgender Gleichung ergibt sich aus den Messwerten die Hydroxyzahl:

$$OHZ = \frac{28.05 \cdot (a - b) \cdot F}{m_{Probe}} + SZ$$

a = mL 0.5 M KOH im Blindversuch

b = mL 0.5 M KOH im Hauptversuch

F = Faktor der 0.5 M KOH-Lösung

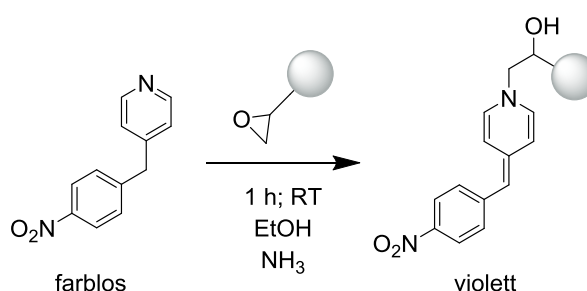
m_{Probe} = Einwaage in g

SZ = Säurezahl

14.3.38. Aufreinigung von SiO₂-Partikel durch Dialyse

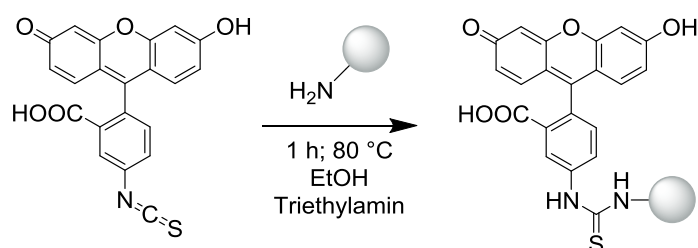
Zur Aufreinigung der Silika-Partikel durch Dialyse werden etwa 200 mL der ungereinigten Partikel-Dispersion in einen durch destilliertem Wasser gequollenen neoLab-Dialysierschlauch (43 mm Flachbreite) gefüllt. Der Dialyseschlauch wird in ein mit destilliertem Wasser gefüllten 5 L Becherglas gegeben. Unter Rühren (200 rpm) wird der Dialyseschlauch einen 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Am nächsten Tag wird das destillierte Wasser ausgetauscht. Die Prozedur wird über 6 Tage hinweg gleichermaßen wiederholt.

14.3.39. Epoxy-Nachweis



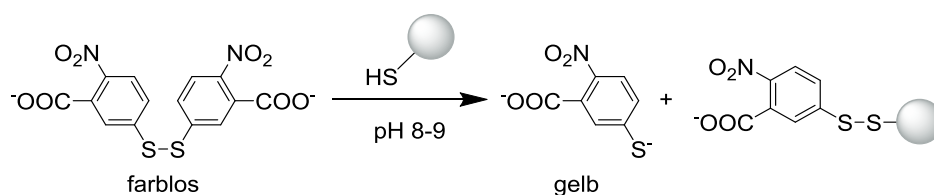
Der qualitative Epoxid-Nachweis erfolgt durch Zugabe einer Spatelspitze 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (Preussmann Reagenz) und durch Zugabe einer katalytischen Menge Ammoniak. Nach einer Entwicklungszeit von 20 min verfärbt sich die Lösung in Anwesenheit von Epoxid-Gruppen violett. Sind keine funktionellen Gruppen vorhanden tritt keine Verfärbung ein.

14.3.40. Amino-Nachweis auf SiO₂(DAPS)-Nanopartikel



Die zu untersuchenden Partikel werden zuvor durch Dialyse von ungebundem Silan befreit. In einem 500 mL-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 200 mL in Ethanol dispergierte SiO₂(DAPS) (SiO₂ = 2.85 g, DAPS = 34.75 mg (0.1563 mmol)) vorgelegt und mit 0.1 mL Triethylamin (0.1224 g, 1.210 mmol) und 6.2 mg Fluoresceinisothiocyanat (0.0159 mmol) in wenig Ethanol umgesetzt. Der Reaktionsansatz wird bei 80 °C für 3 h erhitzt. Die Lösung wird zentrifugiert (15000 rpm, 25 min). Die gelbliche, überstehende Lösung wird abdekantiert und mit Ethanol nachgewaschen. Die Partikel werden in Ethanol redispersiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis der Überstand farblos ist.

14.3.41. Quantitativer Thiol-Nachweis an SiO₂(MTS)-Partikeln im isorefraktiven Medium



Die zu untersuchenden SiO₂(MTS)-Partikel werden zuvor durch Dialyse von ungebundenem Silan befreit. Es wurde die 2.29fache Menge an Dimethylsulfoxid mit destilliertem Wasser gemischt, um einen Brechungsindex von 1.4339 zu erreichen. Dazu werden beispielsweise 152 mL destilliertes Wasser und 348 mL Dimethylsulfoxid zusammen gegeben. Um einen pH-Wert zwischen 7 und 8 einzustellen werden 0.4680 g NaH₂PO₄ und 8.3655 g Na₂HPO₄ zugegeben. Der Überstand wird abfiltriert und der Brechungsindex am Refraktometer überprüft. Der exakte Brechungsindex wird durch die Zugabe von destilliertem Wasser zu der Mischung eingestellt.

Für die 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoesäure)-Stammlösung (Ellmans Reagenz) werden 0.1985 g 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoesäure) (DTNB) in 50 mL der isorefraktiven Wasser/DMSO-Mischung gelöst. Die Konzentration der DTNB-Stammlösung beträgt 10.02 mmol/L.

Die Thiol-Stammlösung wird aus 148.6 µL (0.1636 g) (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan in 100 mL der Wasser/DMSO-Lösung angesetzt. Die Konzentration der Ausgangslösung liegt bei 8.33 mmol/L. Die Stammlösung wird erneut mit dem isorefraktiven Gemisch auf 1.67 mmol/L verdünnt.

Probe	Thiol-Lösung [µL]	DTNB-Lösung [µL]	Wasser/DMSO [µL]	Gesamt [µL]	Thiol-Konz. [µmol/L]
Ref.	-	100	3240	3150	0.0
1	120	100	3000	3150	62.1
2	150	100	3000	3250	76.9
3	180	100	3000	3350	91.5
4	210	100	3000	3450	105.7
5	240	100	3000	3550	119.8

Thiol-Konz. [mmol/L]	Absorption _{$\lambda=448\text{cm}^{-1}$}
0.0000	0.0000
0.0622	0.1483
0.0771	0.2013
0.0916	0.2413
0.1060	0.2781
0.1120	0.2910

$$A_{\lambda=448\text{cm}^{-1}} = 2.5942 \text{ L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}) \cdot c \cdot d \text{ mit } R^2 = 0.9992.$$

Zur Vorbereitung der funktionalisierten Silika-Partikel für die UV/VIS-Messung, wird aus 10 mL (19.25 mg SiO₂(MTS)/mL) der durch Dialyse aufgereinigten wässrigen Partikel-Stammlösung ein isorefraktives Gemisch hergestellt. Dafür werden 22.9 mL DMSO zugegeben und der Brechungsindex durch die Zugabe von weiteren 2.6 mL DMSO auf 1.4339 eingestellt. Daraus resultiert eine Konzentration von 5.42 mg SiO₂(MTS)/mL. Die Entwicklungszeit des Tests beträgt 20 min.

Probe	SiO ₂ -(MTS)- Stammlösung [μL]	DTNB-Lösung [μL]	Wasser/DMSO [μL]	Gesamt [μL]	Thiol-Konz. _{theo.} [μmol/L]
Ref.	-	100	3240	3450	0.0
1	240	100	3000	3450	65.4

Die SiO₂(MTS)-Partikel Testlösung wurde mit einer theoretischen Thiol-Konzentration von 0.0654 mmol/L angesetzt. Die tatsächliche Thiol-Konzentration wurde mit Hilfe der Kalibriergeraden der Messungen und einer Basislinienkorrektur berechnet und liegt bei 0.0634 mmol/L. Nach der Basislinienkorrektur liegt die Abweichung bei 3.06 %.

Thiol-Konz. [mmol/L]	Absorption _{$\lambda=448\text{cm}^{-1}$}
0.0713	0.1851
0.0634	0.1644

15 Literatur

- (1) Meier-Westhues, U. *Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*; Vincentz Network: Hannover, 2007.
- (2) Verband der deutschen Lackindustrie e.V. *Jahresbericht 2005/2006*; Frankfurt, 2007.
- (3) Philipp, C. *Eur. Coatings J.* **2010**, 01, 1.
- (4) Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz. Chemikalienrechtliche Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) durch Beschränkung des Inverkehrbringens lösemittelhaltiger Farben und Lacke (Lösemittelhaltige Farben- und Lack-Verordnung - ChemVOCFarbV) <http://www.gesetze-im-internet.de/chemvocfarbv/BJNR350800004.html> (accessed Nov 26, 2015).
- (5) Ceresana. *Marktstudie Farben und Lacke - Welt*; Konstanz, 2012.
- (6) Sen, A. K. *Coated Textiles: Principle and Applications*, Second Edi.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2008.
- (7) Hartshorn, S. R. *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*, First Edit.; Plenum Press: New York, 1986.
- (8) Weitze, M.-D.; Berger, C. *Werkstoffe: Unsichtbar, aber unverzichtbar*; Springer Verlag: Berlin Heidelberg, 2013.
- (9) Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, 10 (12), 1837.
- (10) Rogers, M. E.; Long, T. E. *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*; Wiley-Interscience, 2003.
- (11) Madbouly, S. A.; Otaigbe, J. U. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34 (12), 1283.
- (12) Gidwani, A. T. *Paintindia* **2009**, No. August.
- (13) Noble, K.-L. *Prog. Org. Coatings* **1997**, 32, 131.
- (14) Weiss, K. D. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22 (2), 203.
- (15) Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2013.

-
- (16) Kim, B. K. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274 (7), 599.
- (17) Barni, A.; Levi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88 (3), 716.
- (18) Chang, C. W.; Lu, K. T. *Prog. Org. Coatings* **2012**, 75 (4), 435.
- (19) García-Pacios, V.; Costa, V.; Colera, M.; Martín-Martínez, J. M. *Prog. Org. Coatings* **2011**, 71 (2), 136.
- (20) García-Pacios, V.; Iwata, Y.; Colera, M.; Miguel Martín-Martínez, J. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, 31 (8), 787.
- (21) Orgilés-Calpena, E.; Arán-Aís, F.; Torró-Palau, A. M.; Orgilés-Barceló, C. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2012**, 33 (1), 147.
- (22) Zhang, Q.; Hu, J.; Gong, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 3064.
- (23) Saw, L. K.; Brooks, B. W.; Carpenter, K. J.; Keight, D. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 257 (1), 163.
- (24) SolarSKI, S.; Benali, S.; Rochery, M.; Devaux, E.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 95, 238.
- (25) Fischer Tropsch Archive. Bestimmung der Hydroxyl-Zahl von Alkoholen [http://www.fischer-tropsch.org/Tom Reels/Linked/TOM 038/TOM-038-0818-0825 Bag 3450 Item 20NNN.pdf](http://www.fischer-tropsch.org/Tom_Reels/Linked/TOM_038/TOM-038-0818-0825_Bag_3450_Item_20NNN.pdf) (accessed Nov 1, 2015).
- (26) Versuchsvorschrift der Johannes Gutenberg Universität Mainz des Fachbereichs Pharmazie. *Bestimmung der Kennzahlen von Fetten*; 2015.
- (27) Vasilescu, V. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1958**, 60 (7), 2.
- (28) Wei, Y.; Xin, H. *e-Polymers* **2008**, 169, 1.
- (29) Zhang, S.; RenLiu; Jiang, J.; Yang, C.; Chen, M.; Liu, X. *Prog. Org. Coatings* **2011**, 70 (1), 1.
- (30) Gao, Q.; Li, H.; Zeng, X. *J. Cent. South Univ. Technol.* **2012**, 19, 63.
- (31) Zhang, L.; Zhang, H.; Guo, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (25), 8434.
- (32) Otts, D. B.; Urban, M. W. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (8), 2699.

-
- (33) Wicks, Z. W.; Wicks, D. a.; Rosthauser, J. W. *Prog. Org. Coatings* **2002**, 44, 161.
- (34) Chen, G.; Zhou, S.; Gu, G.; Wu, L. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, 296 (1-3), 29.
- (35) Gao, X.; Zhu, Y.; Zhao, X.; Wang, Z.; An, D.; Ma, Y.; Guan, S.; Du, Y.; Zhou, B. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 4719.
- (36) Kim, B. K.; Seo, J. W.; Jeong, H. M. *Macromol. Res.* **2003**, 11 (3), 198.
- (37) Liu, L.; Watanabe, H.; Shirai, T.; Fuji, M.; Takahashi, M. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, 396, 35.
- (38) Luo, Z.; Hong, R. Y.; Xie, H. D.; Feng, W. G. *Powder Technol.* **2012**, 218, 23.
- (39) Luo, Z.; Cai, X.; Hong, R. Y.; Wang, L. S.; Feng, W. G. *Chem. Eng. J.* **2012**, 187, 357.
- (40) Athauda, T. J.; Ozer, R. R. *Cellulose* **2012**, 19 (3), 1031.
- (41) Darmanin, T.; Guittard, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (22), 7928.
- (42) An, Y.; Chen, M.; Xue, Q.; Liu, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311 (2), 507.
- (43) Falcaro, P.; Nairn, K. M.; Hill, A. J.; Buso, D. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2011**, 18 (5), 052006.
- (44) Stöber, W.; Fink, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26 (1), 62.
- (45) Emmmler, R. *Holztechnologie* **2007**, 48 (1), 37.
- (46) Emmmler, R.; Wenk, S.; Dietz, H. R. *Holztechnologie* **2011**, 52 (1), 51.
- (47) Beuth. *DIN EN ISO 1518-2:2012-01, Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Kratzbeständigkeit - Teil 2: Verfahren mit kontinuierlich ansteigender Last (ISO 1518-2:2011)*; Berlin, 2012.
- (48) Beuth. *DIN EN ISO 12137:2012-01, Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verkratzen (ISO 12137:2011)*; Berlin, 2012.
- (49) Beuth. *DIN EN 15186, Möbel – Bewertung der Kratzfestigkeit von Oberflächen*; Berlin, 2012.

-
- (50) Beuth. *DIN 68861-4:2013-02, Möbeloberflächen – Teil 4: Verhalten bei Kratzbeanspruchung*; Berlin, 2013.
- (51) Gu, X.; Michaels, C. A.; Drzal, P. L.; Jasmin, J.; Martin, D.; Nguyen, T.; Martin, J. W. *J. Coatings Technol. Res.* **2007**, 4 (4), 389.
- (52) Cai, D.; Yusoh, K.; Song, M. *Nanotechnology* **2009**, 20 (8), 085712.
- (53) Yusoh, K.; Jin, J.; Song, M. *Prog. Org. Coatings* **2010**, 67 (2), 220.
- (54) Crockmeter [http://www.carl-von-gehlen.de/tl_files/files/content/products/Bilder/Textiltechnik/Testinstrumente/Farbechtheit/Crockmaster/Crockmeter Galerie1.jpg](http://www.carl-von-gehlen.de/tl_files/files/content/products/Bilder/Textiltechnik/Testinstrumente/Farbechtheit/Crockmaster/Crockmeter%20Galerie1.jpg) (accessed Nov 1, 2015).
- (55) ASTM International. *ASTM D1003-13, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*; West Conshohocken, 2013.
- (56) BYK-Gardner GmbH. *Einführung Transparenz*; BYK-Gardner GmbH: Geretsried, 2015.
- (57) Beuth. *Textilien - Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren - Teil 1: Martindale-Scheuerprüfgerät (ISO 12947-1:1998+Cor. 1:2002)*; Berlin, 2007.
- (58) Barthlott, W. Superhydrophobe selbstreinigende Oberflächen: Der Lotus Effekt <http://www.lotus-salvinia.de/index.php/lotus-effect> (accessed Nov 1, 2011).
- (59) Byun, D.; Hong, J.; Saputra; Ko, J. H.; Lee, Y. J.; Park, H. C.; Byun, B. K.; Lukes, J. R. *J. Bionic Eng.* **2009**, 6 (1), 63.
- (60) Barthlott, W.; Frölich, D. *Plant Syst. Evol.* **1983**, 142, 171.
- (61) Barthlott, W.; Neinhuis, C. *Planta* **1997**, 202, 1.
- (62) Ensikat, H. J.; Ditsche-Kuru, P.; Neinhuis, C.; Barthlott, W. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, 2, 152.
- (63) Koch, K.; Bhushan, B.; Barthlott, W. *Soft Matter* **2008**, 4 (10), 1943.
- (64) Barthlott, W. EP0772514B1, 1995.

-
- (65) Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Atherton, S.; Newton, M. I. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *161* (1-2), 124.
- (66) Young, T. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65.
- (67) Wenzel, R. N. *J. Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28* (8), 988.
- (68) Cassie, A. B. D.; Baxxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546.
- (69) Tsai, H. J.; Lee, Y. L. *Langmuir* **2007**, *23* (25), 12687.
- (70) Carcouët, C. C. M. C.; Esteves, A. C. C.; Hendrix, M. M. R. M.; van Benthem, R. A. T. M.; de With, G. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (36), 5745.
- (71) Ming, W.; Wu, D.; Van Benthem, R.; De With, G. *Nano Lett.* **2005**, *5* (11), 2298.
- (72) Viel, B. Strukturierte Kolloidpartikel für ultrahydrophobe, schmutzabweisende Oberflächen, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- (73) Schrautzer, C. Robuste Schichten aus Himbeerpartikeln, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- (74) Mehlhase, S.; Schäfer, C. G.; Morsbach, J.; Schmidt, L.; Klein, R.; Frey, H.; Gallei, M. *RSC Adv.* **2014**, *4* (78), 41348.
- (75) Zhao, D.; Wang, M.; Xu, Y.; Zhang, Z.; Ge, X. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *238*, 15.
- (76) Badley, R.; Ford, W.; McEnroe, F.; Assink, R. *Langmuir* **1990**, *6* (4), 792.
- (77) Reihs, K.; Duff, D.; Jansen, B.; Rühle, D.; Gonzalez-Blanco, J. DE 10008150A1, 2000.
- (78) Reihs, C.; Buchholz, V.; Köhler, B.; Rühle, D.; Wenz, E. DE 10008151A1, 2000.
- (79) Reihs, K.; Duff, D.; Köhler, B.; Rühle, D.; Gonzalez-Blanco, J. DE 10008152 A1, 2000.
- (80) Oleschko, K.; Hüttner, G.; Laber, N.; Lehmann, B.; Naumann, T.; Rollberg, A.; Kunder, M.; Uhlmann, P.; Stamm, M.; Messerschmidt, M. DE 102010010792, 2010.
- (81) Keller, V.; Hempelmann, R.; Natter, H. DE 102007033753A1, 2007.

-
- (82) Lappen, U.; Lunkwitz, K.; Schmidt, S.; Simon, F.; Scharnweber, D.; Thieme, M.; Worch, H.; Frenzel, R.; Lenk, A.; Panzner, M. DE 10028772A1, 2000.
- (83) Lappen, U.; Lunkwitz, K.; Schmidt, S.; Simon, F.; Scharnweber, D.; Thieme, M.; Worch, H.; Frenzel, R.; Lenk, A.; Panzner, M. DE 10028772B4, 2000.
- (84) Singh, R. A.; Yoon, E. S.; Kim, H. J.; Kim, J.; Jeong, H. E.; Suh, K. Y. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, 27 (4), 875.
- (85) Sung, Y. H.; Kim, Y. D.; Choi, H.-J.; Shin, R.; Kang, S.; Lee, H. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 349, 169.
- (86) Cao, L.; Hu, H. a.; Gao, D. *Langmuir* **2007**, 23 (8), 4310.
- (87) Li, Y.; Li, C.; Cho, S. O.; Duan, G.; Cai, W. *Langmuir* **2007**, 23 (19), 9802.
- (88) Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I. *Soft Matter* **2008**, 4 (2), 224.
- (89) Öner, D.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, 16 (20), 7777.
- (90) Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *Langmuir* **2002**, 18 (15), 5818.
- (91) Zhu, L.; Feng, Y.; Ye, X.; Zhou, Z. *Sensors Actuators A* **2006**, 130-131, 595.
- (92) Choi, C.-H.; Kim, C.-J. *Nanotechnology* **2006**, 17 (21), 5326.
- (93) Wagterveld, R. M.; Berendsen, C. W. J.; Bouaidat, S.; Jonsmann, J. *Langmuir* **2006**, 22 (26), 10904.
- (94) Shirtcliffe, N. J.; Aqil, S.; Evans, C.; McHale, G.; Newton, M. I.; Perry, C. C.; Roach, P. J. *Micromechanics Microengineering* **2004**, 14 (10), 1384.
- (95) Jung, Y. C.; Bhushan, B. *ACS Nano* **2009**, 3 (12), 4155.
- (96) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 2536.
- (97) Trask, R. S.; Williams, H. R.; Bond, I. P. *Bioinspir. Biomim.* **2007**, 2 (1), 1.
- (98) Engle, L. P.; Wagener, K. B. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1993**, 33 (3), 239.
- (99) Wu, D. Y.; Meure, S.; Solomon, D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33 (5), 479.

-
- (100) Canary, S. A.; Stevens, M. P. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.* **1992**, *30* (8), 1755.
- (101) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* (80-.). **2002**, *295*, 1698.
- (102) Stevens, M. P.; Jenkins, A. D. *J. Polym. Sci.* **1979**, *17*, 3675.
- (103) Rekondo, A.; Martin, R.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. *Mater. Horizons* **2014**, *1* (2), 237.
- (104) Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3975.
- (105) Nicolaÿ, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355.
- (106) Brown, E. N.; Kessler, M. R.; Sottos, N. R.; White, S. R. *J. Microencapsul.* **2003**, *20* (6), 719.
- (107) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977.
- (108) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. *Nature* **2001**, *409* (6822), 794.
- (109) Shchukin, D. G.; Möhwald, H. *Small* **2007**, *3* (6), 926.
- (110) Brown, E. N.; White, S. R.; Sottos, N. R. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39* (5), 1703.
- (111) Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Chen, J.; Yang, G. C.; Li, X. M. *Macromolecules* **2008**, *41* (14), 5197.
- (112) Rule, J. D.; Brown, E. N.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (2), 205.
- (113) Elkins, C. L.; Viswanathan, K.; Long, T. E. *Macromolecules* **2006**, *39* (9), 3132.
- (114) Sijbesma, R. P. *Science* (80-.). **1997**, *278* (5343), 1601.
- (115) Jorgensen, W. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1993**, *90* (5), 1635.
- (116) Bergman, S. D.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (1), 41.
- (117) Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chemie* **2011**,

123 (7), 1698.

- (118) Yoon, J. A.; Kamada, J.; Koynov, K.; Mohin, J.; Nicola, R.; Zhang, Y.; Balazs, A. C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 142.
- (119) Köhn, F. *J. für Oberflächentechnik* **2007**, *47* (3), 12.
- (120) *Vertiefungsthema: Anwendungen der Nanotechnologie in ausgewählten Industriebranchen*; Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- (121) Gellermann, C.; Ballweg, T.; Wolter, H. *Chemie Ing. Tech.* **2007**, *79* (3), 233.
- (122) Rische, T. EP 1516012B1, 2003.
- (123) He, Z. A.; Blank, W. J.; Picci, M. E. *J. Coatings Technol.* **2002**, *74* (930), 31.
- (124) Silva, A. L.; Bordado, J. C. *Catal. Rev.* **2004**, *46* (1), 31.
- (125) GESTIS-Stoffdatenbank www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (accessed Nov 1, 2011).
- (126) Nozawa, K.; Gailhanou, H.; Raison, L.; Panizza, P.; Ushiki, H.; Sellier, E.; Delville, J. P.; Delville, M. H. *Langmuir* **2005**, *21* (4), 1516.
- (127) Sadasivan, S.; Dubey, A. K.; Li, Y.; Rasmussen, D. H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *12* (1), 5.
- (128) Okubo, T.; Miyamoto, T.; Umemura, K.; Noguchi, T.; Kobayashi, K.; Tsuchida, A. *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281* (11), 1055.
- (129) Rao, K. S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 125.
- (130) Spahn, P. *Kolloidale Kristalle aus monodispersen Silika-Polymer Hybridpartikeln*, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- (131) Schönherr, P. *Multiple Oberflächenfunktionalisierung von Mischgläser- und Siliciumdioxidpartikeln als Komponenten für Kompositmaterialien Bibliographische Beschreibung und Referat*, Technische Universität Chemnitz, 2013.
- (132) Peng, H.; Chen, W.; Cheng, Y.; Hakuna, L.; Strongin, R.; Wang, B. *Sensors* **2012**, *12* (12), 15907.

-
- (133) Ellman, G. L. *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, 82 (1), 70.
- (134) Liu, X.; Chu, P. K.; Ding, C. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2004**, 47 (3-4), 49.
- (135) Ikada, Y. *Biomaterials* **1994**, 15 (10), 725.
- (136) Chambers, L. D.; Stokes, K. R.; Walsh, F. C.; Wood, R. J. K. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, 201 (6), 3642.
- (137) Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. *Prog. Org. Coatings* **2004**, 50 (2), 75.
- (138) Zhang, L.; Zhang, Z.; Wang, P. *NPG Asia Mater.* **2012**, 4 (2), 1.
- (139) Crevoisier, G. D.; Fabre, P.; Corpart, J.-M.; Leibler, L. *Science* (80-.). **1999**, 285, 1246.
- (140) Liu, M.; Jiang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20 (21), 3753.
- (141) Dąbrowski, a.; Hubicki, Z.; Podkościelny, P.; Robens, E. *Chemosphere* **2004**, 56 (2), 91.
- (142) Wang, S.; Peng, Y. *Chem. Eng. J.* **2010**, 156 (1), 11.
- (143) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2013**, 46 (11), 4255.
- (144) Bhosale, P. S.; Berg, J. C. *Langmuir* **2010**, 26 (18), 14423.
- (145) Goldmann, A. S.; Walther, A.; Nebhani, L.; Joso, R.; Ernst, D.; Loos, K.; Barner-Kowollik, C.; Earner, L.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2009**, 42 (11), 3707.
- (146) Ge, J.; Zhang, Q.; Zhang, T.; Yin, Y. *Angew. Chemie* **2008**, 120 (46), 9056.
- (147) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (1), 373.
- (148) Barish, J. A.; Goddard, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 2863.
- (149) Goddard, J. M.; Hotchkiss, J. H. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (7), 698.
- (150) Gaborieau, M.; Nebhani, L.; Graf, R.; Barner, L.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2010**, 43 (8), 3868.

-
- (151) Hennig, A.; Borchering, H.; Jaeger, C.; Hatami, S.; Würth, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8268.
- (152) Holländer, A. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36* (8), 1023.
- (153) Kang, E. T.; Tan, K. L.; Kato, K.; Uyama, Y.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1996**, *29* (21), 6872.
- (154) Sano, S.; Kato, K.; Ikada, Y. *Biomaterials* **1993**, *14* (11), 817.
- (155) Hennig, A.; Hoffmann, A.; Borchering, H.; Thiele, T.; Schedler, U.; Resch-Genger, U. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (27), 7842.
- (156) Okubo, M.; Suzuki, T.; Tsuda, N. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *284*, 1319.
- (157) Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N. *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7946.
- (158) Ivanov, V. B.; Behnisch, J.; Holländer, A.; Mehdorn, F.; Zimmermann, H.; Hollander, A. *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24* (4), 257.
- (159) Clochard, M.-C.; Bègue, J.; Lafon, A.; Caldemaison, D.; Bittencourt, C.; Pireaux, J.-J.; Betz, N. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45* (26), 8683.
- (160) Goldmann, A. S.; Barner, L.; Kaupp, M.; Vogt, A. P.; Barner-Kowollik, C. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (7), 975.
- (161) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (11), 1362.
- (162) Curry, a; Nusz, G.; Chilkoti, a; Wax, A. *Opt. Express* **2005**, *13* (7), 2668.
- (163) Baragi, J. G.; Aralaguppi, M. I.; Aminabhavi, T. M.; Kariduraganavar, M. Y.; Kittur, A. S. **2005**, *15*, 910.
- (164) Cooper, T. M.; Schuschereba, S.; O'Conner, R. D.; Bolton, D. J.; Lund, D. J. *Lett. Army Inst. Res. Presidio San Fr.* **1986**, *216*, 1.
- (165) Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Apesteguía, C. R. *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *137* (1), 149.
- (166) Meza-León, R.-L.; Dávila-García, A.; Sartillo-Piscil, F.; Quintero, L.; Rivadeneyra, M. S.; Cruz-Gregorio, S. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (50), 6852.

(167) Podrebarac, G. G.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52 (17), 2991.

(168) Cordt, C. Optimierung ultrahydrophober Silika-Polyurethanhybridfilme, Technische Universität Darmstadt, 2015.

16 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Klassischer Aufbau von Polyurethanen aus Diolen, Diisocyanaten und Kettenverlängerern.....	2
Abbildung 2.2 Schematische Phasenseparation von Polyurethanen innerhalb einer Polymerkette. ^[6]	2
Abbildung 2.3 Schaubild der Hart- und Weichphasenmorphologie von Polyurethanen in der „one-shot“-Methode. ^[10]	3
Abbildung 2.4 Filmbildungsmechanismus einer Polyurethan-Dispersion. ^[1]	4
Abbildung 2.5 Komponenten der Polyurethanchemie: a) oligomere Polyole (Weichsegmente); b) Kettenverlängerer; c) hydrophilierende Monomerbausteine mit Carbon- oder Sulfonsäuregruppen; d) Diisocyanate.	5
Abbildung 2.6 Schematische Darstellung des Ketimin/Ketazin-Prozess. ^[12]	6
Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des Schmelzdispergierprozesses. ^[16]	8
Abbildung 2.8 Schematische Darstellung des Präpolymermischungsprozesses. ^[12]	8
Abbildung 2.9 Schematische Darstellung des Acetonprozesses.....	10
Abbildung 2.10 Viskositätsänderung während des Dispergiervorgangs im Acetonprozess. ^[12]	11
Abbildung 2.11 Crockmeter von Carl von Gehlen Spezialmaschinen und Zubehör. ^[54]	16
Abbildung 2.12 a) Unterschied zwischen Klein- und Weitwinkelstreuung; b) Schematischer Aufbau und Messprinzip eines Hazemeters. ^[56]	17
Abbildung 2.13 a) Großwinkelstreuung (Haze/Trübung); b) Kleinwinkelstreuung (Clarity/Bildschärfe). ^[56]	18
Abbildung 2.14 Martindale-Gerät und Lissajous-Figur. ^[46]	18
Abbildung 2.15 Definierte Kratzbilder mit hinterlegter Beschreibung zur visuellen Bewertung der Mikrokratzfestigkeit nach Verfahren B.....	19
Abbildung 3.1 REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächenstrukturen von Insekten von hydrophil bis hydrophob. ^[59]	20
Abbildung 3.2 a) - c) Selbstreinigungseffekt einer mit Tonerde beschmutzten Lotuspflanze. d) und e) Aufnahmen des ultrahydrophoben Kontaktwinkels. f) – h) 0.5 bis 5 μm Wachskristalle auf der Oberfläche des Lotusblattes. ^[63]	21
Abbildung 3.3 Prinzip des Lotus-Effekts auf einer rauen Oberfläche verglichen mit einer glatten Oberfläche. ^[61]	22
Abbildung 3.4 Kontaktwinkel im Young-Modell auf einer glatten Oberfläche. ^[65]	22
Abbildung 3.5 Kontaktwinkel im Wenzel-Modell auf einer rauen Oberfläche. ^[65]	23
Abbildung 3.6 Kontaktwinkel im Cassie-Baxter-Modell auf einer rauen Oberfläche. ^[65]	24
Abbildung 3.7 Die vier Klassen der Kontaktwinkel. ^[63]	24

Abbildung 3.8 Silika-Partikel mit Himbeermorphologie erzeugt durch elektrostatische Anordnung zwischen Kern und Dekor (links). REM-Aufnahmen der Partikel (rechts). ^[69]	25
Abbildung 3.9 Silika-Partikel mit Himbeermorphologie erzeugt durch Kupplung zwischen Amino- und Epoxy-Gruppen (links). TEM-Aufnahmen der Partikel (rechts). ^[71]	26
Abbildung 3.10 Syntheschema von polymeren Himbeerpartikeln via Emulsionspolymerisation (unten). REM-Aufnahmen der Kunststoffpartikel mit Himbeerstruktur (oben). ^[75]	27
Abbildung 3.11 UV-vernetzender SU8-Lack der Firma MicroChem.	28
Abbildung 3.12 Morphologien ^[88] : a) Türme ^[89] ; b) Eingekerbte Pfosten ^[89] ; c) Würfelschnitte ^[90] ; d) Photolithographische Türme ^[91] ; e) Nano-Türme ^[92] ; f) Laserablative-SU8 Oberfläche ^[93] ; g) Laserablative-SU8 Säulen ^[94] ; h) Siliziuminseln und i) Siliziumnanodrähte auf Siliziuminseln ^[86] .	29
Abbildung 4.1 Pionierarbeit zur Selbstheilung von Kunststoffen mit Hilfe eingebetteter Monomerkapseln. ^[106]	31
Abbildung 4.2 Aufbau eines supramolekularen Netzwerks basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen. ^[107]	31
Abbildung 4.3 Temperaturinduzierte Selbstheilung durch Diels-Alder-Cycloaddition eines Polymerblocks. ^[101]	32
Abbildung 4.4 Selbstheilungsmechanismus basierend auf der Neuorientierung von Thiocarbonaten. ^[105]	33
Abbildung 4.5 Strahlungsinduzierter Selbstheilungsmechanismus ausgehend von Thiuramdisulfiden. ^[104]	34
Abbildung 4.6 Disulfidmetathese-Mechanismus zur Selbstheilung von stark vernetzten Polyurethanen. ^[103]	34
Abbildung 6.1 Synthese eines Präpolymers aus HNA-Polyesterpolyol und Isophorondiisocyanat (IPDI).	38
Abbildung 6.2 Reaktionskinetik der Präpolymerbildung ermittelt über Standardrücktitration der Isocyanatgruppen.	39
Abbildung 6.3 Kettenverlängerung durch Ethylendiamin und Hydrophilierung des Präpolymers durch AAS.	39
Abbildung 6.4 Übersicht der Reaktionsschritte des Acetonprozesses. a) Präpolymersynthese; b) Kettenverlängerung und Hydrophilierung; c) Bildung der Dispersion durch wässriges Verdünnen.	40
Abbildung 6.5 Edukte der Polyurethandispersionsherstellung im Acetonprozess.	41
Abbildung 6.6 Optische Beurteilung der Transparenz von PUD basierend auf Oxyester T 1136. a) NCO/OH=1.8; b) NCO/OH=1.4; c) NCO/OH=1.2.	41
Abbildung 6.7 Partikelgrößenverteilungen verschiedener PU-Dispersionen mit unterschiedlichen NCO/OH-Verhältnissen ermittelt mit dynamischer Lichtstreuung.	42

Abbildung 6.8 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-002.	43
Abbildung 6.9 Optische Kontrolle der PU-Filme aus Poly-HNA-900. a) NCO/OH=1.8, b) NCO/OH=1.4.	44
Abbildung 6.10 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-001.	45
Abbildung 6.11 Auswahl an Diisocyanaten zur Variation des Hartsegments.	45
Abbildung 6.12 Dispergierverhalten von PUD unter Verwendung unterschiedlicher Diisocyanate. a) mit IPDI (dispergiert); b) mit MDI (gelbstichig/ausgefallen); c) mit HDI (ausgefallen).....	46
Abbildung 6.13 a) Partikelgrößenverteilung von PUDI-009; b) Dispergierter Zustand; c) Sedimentationsverhalten nach 10 min; d) Eintrocknete Polymerdispersion ohne Filmbildung..	47
Abbildung 6.14 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-009.	48
Abbildung 6.15 Darstellung der PU-Filme mit Änderung der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Poly-HNA-900.....	48
Abbildung 6.16 Abhängigkeit der Glastemperatur (a) und der Partikelgröße (b) mit der Polyolzusammensetzung	50
Abbildung 6.17 Optische Beurteilung von PUD mit Änderung des Ionomergehalts.....	50
Abbildung 6.18 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (a) und der Glastemperatur (b) vom Ionomergehalt.....	51
Abbildung 7.1 Verfahren zur chemischen Einbindung der Silika-Dispersionen in die PU-Matrix.	53
Abbildung 7.2 IR-Spektrum einer eingetrockneten PU-Dispersion zwei Stunden nach Beenden der PUD-Bildung.	54
Abbildung 7.3 a) Abhängigkeit des SiO ₂ -Partikeldurchmessers vom molaren Wasser- und Ammoniakanteil bei gleich bleibendem TEOS/Ethanol-Verhältnis und konstanter Temperatur. b) Temperaturabhängigkeit des SiO ₂ -Partikeldurchmessers bei gleich bleibenden Prozessparametern. ^[72]	55
Abbildung 7.4 Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese und TEM Aufnahme der verwendeten SiO ₂ (DAPS)-Nanopartikel.	56
Abbildung 7.5 Auswahl an Funktionalisierungsreagenzien für Silika-Partikel.....	56
Abbildung 7.6 Nachweis von aktiven Aminogruppen auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Ausgangsdispersion; b) Nachweisreaktion; c) gereinigte Dispersion; d) eingetrocknete SiO ₂ - Partikel.....	57
Abbildung 7.7 Nachweis von aktiven Epoxygruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Preussmann Reagenz. a) Partikeldispersion mit negativem Nachweis; b) Positiver Nachweis des reinen GPS als Referenz.....	58
Abbildung 7.8 Nachweis von aktiven Aminogruppen ausgehend von der GPS Funktionalisierung auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis von Aminen.	58

Abbildung 7.9 Nachweis von aktiven Thiolgruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Ellmanns Reagenz.	
a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis.	59
Abbildung 7.10 Variationsbreite oberflächengebundener Thiolreaktionen. ^[160]	61
Abbildung 7.11 Einstellen des isorefraktiven Lösungsmittel für Silika-Dispersionen. a) Wässrige Silika(MTS)-Dispersion; b) isorefraktive DMSO/H ₂ O Silika(MTS)-Dispersion.	62
Abbildung 7.12 a) Kalibrierspektren von MTS und DTNB in Wasser/DMSO (1 : 2.29). b) Kalibriergerade von DTNB.	63
Abbildung 7.13 UV-Vis-Spektrum der zu untersuchenden SiO ₂ (MTS)-Partikeldispersion vor (grün) und nach der Basislinienkorrektur (schwarz).....	64
Abbildung 8.1 Optische Beurteilung der Transparenz bei steigendem SiO ₂ (DAPS)-Gehalt des Polymerfilms.	66
Abbildung 8.2 Auswirkung der Funktionalisierung der SiO ₂ -Nanopartikel auf den Partikeldurchmesser der PUD: a) keine SiO ₂ -Partikel; b) unfunktionalisierte SiO ₂ -Partikel; c) SiO ₂ (DAPS)-Partikel.	68
Abbildung 8.3 TEM-Aufnahme von 60 nm Ultramikrotomschnitte. Verteilung der SiO ₂ -Nanopartikel im PU-Film. a) unfunktionalisierte SiO ₂ -Partikel; b) DAPS-funktionalisierte SiO ₂ -Partikel.	69
Abbildung 8.4 Darstellung des Einfluss von aminofunktionalisierten SiO ₂ -Partikel (b) gegenüber reinen SiO ₂ -Nanopartikel (a).....	70
Abbildung 8.5 Optische Veranschaulichung der ungetrübten Transparenz silikahaltiger PUD (a/b) aufgrund der homogenen Verteilung im Dünnschnitt des Polymerfilms (c).....	71
Abbildung 8.6 TGA-Messung zur Bestimmung des Silikagehalts über den Restgehalt der Verbrennung.	71
Abbildung 8.7 Darstellung der Strategie II zur in-situ Synthese silikahaltiger PUD.....	72
Abbildung 8.8 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO ₂ -Partikeln im PUD in Anwesenheit von Ammoniak.....	73
Abbildung 8.9 Auswirkung des Ammoniaks auf PUD. a) Direkt nach dem Dispergierschritt; b) einige Stunden nach dem Dispergieren.	74
Abbildung 8.10 Reaktionsschema der Nebenreaktion des Ammoniaks im Acetonprozess.	74
Abbildung 8.11 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO ₂ -Partikeln im PUD ohne Ammoniak.....	75
Abbildung 9.1 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol als hydroxylgruppenhaltiger <i>Endcapper</i> für PU-Dispersionen.	76
Abbildung 9.2 Erste Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen (OH-PUDI-001).....	77
Abbildung 9.3 Zweite Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen.	78
Abbildung 9.4 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der OHZ des PU-Films (a) und vom SiO ₂ (DAPS)-Gehalt (b).	79
Abbildung 9.5 Reaktionsschema zur allgemeinen Synthese UVC-härtender PUD.....	80

Abbildung 9.6 PUD und UVC-PUD im NMR-Vergleich vor und nach der UV-Härtung.....	81
Abbildung 9.7 Thermisch induzierte Vernetzung in der DSC-Analyse. a) UVC-PUD; b) SiO ₂ (DAPS)-haltige UVC-PUD.	82
Abbildung 9.8 a) Masseanteile der SiO ₂ (DAPS)-haltigen UVC-PUD; b) 50 nm Ultramikrotomschnitt der PUD im TEM.	82
Abbildung 10.1 a) <i>Clarity</i> -Änderung auf Eiche (grün), Kiefer (orange) und Glas (grau); b) <i>Haze</i> -Änderung und c) Transmissionsänderung von physikalisch trocknenden PU-Lacken.	85
Abbildung 10.2 a) <i>Clarity</i> -Änderung auf Eiche (grün) und Kiefer (orange); b) <i>Haze</i> -Änderung und c) Transmissionsänderung von UV-härtenden PU-Lacken.....	86
Abbildung 10.3 a) <i>Clarity</i> -Änderung auf Eiche (grün), Kiefer (orange) und Glas (grau); b) <i>Haze</i> -Änderung und c) Transmissionsänderung von 2K-härtenden PU-Lacken.	87
Abbildung 11.1 Kupplungsreaktion zwischen Epoxy-Dekorpartikeln und Amino-Kernpartikeln zu SiO ₂ -Himbeerpartikeln.	89
Abbildung 11.2 SiO ₂ -Himbeerpartikel mit 300 (links), 400 (mitte) und 500 nm (rechts) Kernpartikel, dekoriert mit 80 nm Partikeln.....	90
Abbildung 11.3 Reaktionsschema zur Herstellung SiO ₂ -Himbeer-PU-Dispersion.	91
Abbildung 11.4 a) Applizierbarkeit der SiO ₂ -Himbeer-PU-Dispersion auf Holz; b) Eintrockneter SiO ₂ -Himbeer-PU-Film.....	92
Abbildung 11.5 SiO ₂ -Himbeer-PU-Dispersion mit 300 (a), 400 (b) und 500 nm (c) Kernpartikel, dekoriert mit 80 nm Partikeln.....	92
Abbildung 11.6 Durch Ultramikrotomie freigelegte Oberfläche eines 80@500 nm SiO ₂ -Himbeer-PU-Lacks im REM.....	93
Abbildung 11.7 Modell zur Oberflächenhydrophobisierung von PU-Dispersionen mit Silika-Himbeerpartikeln durch abrasive Verfahren und Nachbehandlung mit hydrophoben Silanen.	94
Abbildung 11.8 REM-Aufnahmen der Oberfläche von Himbeer-PU-Filmen. Von links nach rechts: 80@300 nm, 80@400 nm und 80@500 nm. Erste Zeile unbehandelt und zweite/dritte Zeile nach der Plasma- und Silanbehandlung.	95
Abbildung 11.9 Konvokale Mikroskop-Aufnahmen des 80@300 nm Hybridfilms vor (oben) und nach (unten) der Plasmabehandlung und Hydrophobisierung.....	96
Abbildung 11.10 Konvokale Mikroskop-Aufnahmen von 80@400 nm (oben) und 80@500 nm (unten) Hybridfilmen nach der Plasmabehandlung und Hydrophobisierung.....	97
Abbildung 11.11 Kontaktwinkelmessungen der Himbeer-PU-Lacke: Unbehandelt (oben), nur silanisiert (mitte) und plasmabehandelt und silanisiert (unten).....	98
Abbildung 11.12 Test zur Abriebbeständigkeit von ultrahydrophoben SiO ₂ -PU-Hybridlacken. ^[168]	99


Abbildung 11.13 Kontaktwinkelaufnahmen von Himbeer-SiO ₂ -PU-Filmen nach zweiminütigem Lösungsmitteltauchbad und zehnminütiger TOS-Behandlung.	103
Abbildung 11.14 Selbstreinigungstest von 80@400 nm Himbeer-SiO ₂ -PU-Film (unbehandelt) auf Kiefernholz.....	104
Abbildung 11.15 Selbstreinigungseffekt von 80@400 nm Himbeer-SiO ₂ -PU-Film auf Kiefernholz nach zweiminütigem THF-Ätzen und zehnminütiger TOS-Behandlung.	104
Abbildung 11.16 REM-Aufnahme der Oberfläche vom THF-geätzten und hydrophobisierten Himbeer-SiO ₂ -PU-Film (80@300 nm).	105
Abbildung 11.17 REM-Aufnahme der Oberfläche vom THF-geätzten und hydrophobisierten Himbeer-SiO ₂ -PU-Film (80@400 nm).	105
Abbildung 11.18 REM-Aufnahme der Oberfläche vom THF-geätzten und hydrophobisierten Himbeer-SiO ₂ -PU-Film (80@500 nm).	106
Abbildung 12.1 Reaktionsschema zur Implementierung der metathesefähigen aromatischen Disulfid-Gruppe in ein PU-Lack.....	109
Abbildung 12.2 a) Partikelgrößenverteilung; b) Molmasseverteilung von S-PUDI (PMMA-Kalibration).	109
Abbildung 12.3 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für S-PUDI.	110
Abbildung 12.4 Reaktionsführung NMR-Kinetik der Disulfidmetathese.....	110
Abbildung 12.5 NMR-Spektrum des Gleichgewichtszustands zwischen 4-Dithiodianilin (25 mol%), p-Tolyldisulfid (25 mol%) und dem Mischprodukt (50 mol%) in DMSO-d ₆ bei 25 °C.....	111
Abbildung 12.6 NMR-Spektren der Disulfidmetathese. a) Gleichgewichtszustand der Reaktion zwischen 4-Dithiodianilin und p-Tolyldisulfid (nach 2.5 h); b) Ausgangszustand der Reaktionskinetik (nach 10 min).....	112
Abbildung 12.7 Vergleich der NMR-Spektren der monomeren Edukte mit S-PUDI. a) Polymere Probe nach 10 min bzw. 2.5 h; b) Monomere Probe nach 10 min bzw. 2.5 h.	113
Abbildung 12.8 a) Elugramm der Abbaukinetik von S-PUDI mit p-Tolyldisulfid in DMF bei 50 °C; b) Resultierende Molmassenverteilung der Abbaukinetik (PMMA-Kalibration).....	114
Abbildung 12.9 Molmassenabbau der Abbaukinetik von S-PUDI mit p-Tolyldisulfid.....	114
Abbildung 12.10 a) Wässriger selbstheilender PU-Lack und Testholz; b) Aufeinander gepresste mit PU-Lack bestrichene Holzplatten; c) Händischer Zugtest.....	115
Abbildung 12.11 a) Holzplatten mit S-PUDI (Kanten); b) Holzplatten nach der Selbstheilung; c) Zug-Dehnungs-Messung.	115
Abbildung 12.12 Kraft-Weg-Kurve von zusammengewachsenen mit S-PUDI bestrichenen Holzplatten.	116

17 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Verfahrensparameter beim Verfahren A und B mit dem Martindale-Gerät.	19
Tabelle 6.1 Kenndaten der eingesetzten Polyesterpolyole.	37
Tabelle 6.2 Variation des NCO/OH-Verhältnisses im Präpolymer basierend auf Oxyester T 1136.	42
Tabelle 6.3 Übersicht der Parameter für PUD basierend auf Oxyester T 1136.	44
Tabelle 6.4 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung der Zusammensetzung.	49
Tabelle 6.5 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Ionomergehalts.	51
Tabelle 6.6 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Lösungsmittels oder der Dispergiertemperatur.	52
Tabelle 7.1 Pipettivorschrift zur Ermittlung der Kalibriergerade des Thiols MTS mit DTNB.	62
Tabelle 7.2 Absorptionen der Verdünnungsreihe von DTNB und MTS in Wasser/DMSO (1 : 2.29).	63
Tabelle 7.3 Thiol-Konzentrationsbestimmung der Silika-Probe.	64
Tabelle 8.1 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit schrittweiser Erhöhung des Silikagehalts.	66
Tabelle 8.2 Einfluss der Funktionalisierung von SiO ₂ -Nanopartikel auf die PUD-Eigenschaften.	67
Tabelle 8.3 Übersicht der Eigenschaften von SiO ₂ (DAPS)-haltigen und reinen PUD.	70
Tabelle 9.1 Übersicht der Eigenschaften von 2K-PUD.	79
Tabelle 9.2 Übersicht der Eigenschaften von UVC-PUD.	81
Tabelle 11.1 Rezepturen zur Synthese von Silika-Partikeln definierten Durchmessers.	89
Tabelle 11.2 Zusammenfassung der Kontaktwinkelmessungen der Himbeer-PU-Lacke.	98
Tabelle 11.3 Kontaktwinkelmessungen der PU-Filme mit 80@400 und 80@500 nm Himbeerpartikeln nach dem Abriebtest. ^[168]	100
Tabelle 11.4 Kontaktwinkel von 80@400 nm Himbeer-SiO ₂ -PU-Filmen nach Lösungsmittelaufstrich und zehnminütiger TOS-Behandlung.	101
Tabelle 11.5 Kontaktwinkel von Himbeer-SiO ₂ -PU-Filmen nach zweiminütigem Lösungsmitteltauchbad und zehnminütiger TOS-Behandlung.	102
Tabelle 11.6 Kontaktwinkel von Himbeer-SiO ₂ -PU-Filmen nach fünfminütigem Lösungsmitteltauchbad und zehnminütiger TOS-Behandlung.	102
Tabelle 11.7 Zusammenfassung der Kontaktwinkel des unbehandelten und hydrophobisierten 80@400 nm Himbeer-SiO ₂ -PU-Films auf Holz	105
Tabelle 14.1 Übersicht der eingesetzten Chemikalien.	123

18 Abkürzungsverzeichnis

2K	zwei Komponenten
AAS-Salz	N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz
APTES	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
DAPS	[3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMS	Dichlordimethylsilan
DSC	Differenzkalorimetrie
DTNB	5,5'-Dithiobis-2-nitrobenzoesäure (Ellmans Reagenz)
EDA	Ethylendiamin
Eq.	Äquivalente
EtOH	Ethanol
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPS	(3-Glycidylpropyl)trimethoxysilan
HDI	Hexamethylendiisocyanat
H ₁₂ MDI	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
HQMME	4-Methoxyphenol
IPDI	Isophorondiisocyanat
MDI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
MEK	Methylethylketon
MTS	2-Mercaptopropyltrimethoxysilan
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OHZ	Hydroxyszahl
PU/D	Polyurethan/dispersion
Preussmann Reagenz	4-(4-Nitrobenzyl)pyridin
REM	Rasterelektronenmikroskop
SZ	Säurezahl
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Trimethylchlorsilan
TOS	Trichlor(octadecyl)silan
UVC	ultraviolett härtend
VOC	flüchtige organische Komponenten




Christopher Alt
Auguste-Piccard-Weg 3
71034 Böblingen

Darmstadt, der 06. September 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christopher Alt



Christopher Alt
Auguste-Piccard-Weg 3
71034 Böblingen

Darmstadt, der 06. September 2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Christopher Alt

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Alt, Christopher
Geburtsdatum und- ort: 16.10.1986, Lich
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Studium

11/2012 – 11/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand,
Fraunhofer LBF / Technische Universität Darmstadt.
Entwicklung neuartiger umweltfreundlicher Holzbeschichtungen.
Von der Synthese bis zur Applikation.
Arbeitsgruppe: Prof. Dr. Matthias Rehahn / Dr. Roland Klein

10/2010 – 10/2012 Master of Science Chemie,
Fraunhofer LBF / Technische Universität Darmstadt.
Schwerpunktfach: Makromolekulare Chemie,
Hauptfächer: Organische und Anorganische Chemie.
Masterarbeit: Biobasierte Polyvolkomponenten für Harzsysteme.

10/2007 – 09/2010 Bachelor of Science Chemie,
Deutsches Kunststoff Institut / Technische Universität Darmstadt.
Bachelorarbeit: Vernetzerbausteine für Opalfolien: Synthese und Reaktionskinetik.

Schulausbildung

06/2006 – 09/1997 Allgemeine Hochschulreife,
Gymnasium Nidda, Nidda.

Christopher Alt